АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
49244—52565

*

№ 15 1958
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Р

Реф

м

49244.
пром
М.
труд
Кра
49245.
В об
стр-
Очер
стекла

49246.
с к н
113—
К 20
49247.
Петр
меди
даго
мако
В ст
49248.
Коло
СССР
Некр
49249.
don.
col.,
Некр
1957),
ун-та.
49250.
docto
1958,
Некр
синтеза
пром-ст
49251.
(Prof
Natu
Таэй
тель в
Япония

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 49244—52565 **№ 15** **10 августа 1958 г.**

I

(Рефераты 49244—50181)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

49244. **О возникновении и развитии отечественной промышленно-санитарной химии. Алексеева М. В., Гурвиц С. С., Хализова О. Д.,** Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 5, 49—52
Краткий очерк. Д. Т.

49245. **Художественное стекло. Качалов Н. Н.,** В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 127—137
Очерк истории развития произ-ва художественного стекла в дореволюционной России и в СССР. И. Михайлова

49246. **Академик Товий Егорович Ловиц. Фигуровский Н. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 113—115
К 200-летию со дня рождения. Д. Т.

49247. **Материалы к биографии И. П. Павлова. Иван Петрович Павлов — профессор фармакологии Военно-медицинской академии (1890—1895). (Избрание и педагогическая деятельность). Гуреева Н. М.,** Фармакол. и токсикология, 1958, **21**, № 1, 82—85
В статье использованы архивные материалы. Д. Т.

49248. **Памяти профессора С. М. Прокошева.** В сб.: Колорадск. жук и меры борьбы с ним. 2. М., АН СССР, 1958, 213—214
Некролог. См. также РЖХим, 1956, 42176. Д. Т.

49249. **Нильс-Улуф Абдон. Альгрен** (Nils-Olof Abdon. Ahlgren Gunnar), Acta pharmacol. et toxicol., 1958, 14, № 2, 101—103 (англ.)
Некролог шведского биохимика Н.-У. Абдона (1910—1957), проф. фармакологич. отделения Гётеборгского ун-та. Д. Т.

49250. **Доктор Максимилиан Войнеску.—**(Farmacistul doctor Maximilian Voinescu.—), Farmacia (Romîn.), 1958, 6, № 1, 87 (рум.)
Некролог М. Войнеску (1895—1957) — зав. секцией синтеза н.-и. хим.-фарм. ин-та мин-ва нефтяной и хим. пром-сти (Румыния). Д. Т.

49251. **Профессор Т. Симидзу. Некролог. Хаслвуд** (Prof. T. Shimizu. Obituary. Haslewood G. A. D.), Nature, 1957, 181, № 4613, 880 (англ.)
Таэй Симидзу (1889—1958) — известный исследователь в области стероидов и желчных к-т (ун-т Окаяма, Япония). Д. Т.

49252. **Полупроводники. Ключников Н. Г.,** Химия в школе, 1958, № 2, 3—14
Статья для школьных учителей химии. Д. Т.

49253. **Методика записи решения экспериментальных задач аналитического типа. Озерова В. А.,** Химия в школе, 1958, № 2, 34—37

49254. **К изучению доменного процесса в средней школе. Полосин В. С.,** Политехн. обучение, 1957, № 11, 32—35
Приведена подробная методика экспериментальной проработки темы (сырье, хим. процессы, состав и св-ва чугуна). Д. Т.

49255. **Получение чистой серы. Буцко Н. И.,** Химия в школе, 1958, 2, 48—49
Описание лабораторного опыта. Д. Т.

49256. **Демонстрация автогенной резки и сварки металлов. Высоцкий Н. И.,** Химия в школе, 1958, № 2, 53

49257 К. **Д. И. Менделеев и русское нефтяное дело. Пархоменко В. Е.** М., АН СССР, 1957, 267 стр., илл., 18 р.

49258 К. **Рассказ-задача по химии. Изд. 2-е. Ходаков Ю. В.** М., Учпедгиз, 1957, 112 стр., илл. 1 р. 50 к.

49259 К. **Сборник расчетных примеров и упражнений по физической химии. Ч. 2. Вып. 2. Сапожникова Н. В.,** Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1957, 80 стр., илл.

См. также: Измерит. техника как наука 50647. Методология расчетов матер. баланса 50556. Стат. методы 51681, 52543. Новые минералы 49867—49870. Период. система 49263, 49284, 49789, 49795. Классификация: аналит. химия 49936; битумы 51151; высокополимеры 52017, 52018. Номенклатура: органич. соед. фосфора 50216; бензины 51566. Обозначения: хладагенты 50605; биохимия 19129Бх. Институты: изотопы 49483; радиохимия 49484, 50833; минералогия и петрография 49846; детергенты 51700. Конференции: теория металлов 49393; радиац. химия 49670; электрометаллизация 50721; удобрения 50892; косметика 51394; мясная

пром-сть 51934; химия пищ. продуктов 51985; резин. пром-сть 52238; желатина и клей 52484; биохимия 18985Бх, 19203Бх, 19389Бх; питание 20029Бх. Учебная литература: физ. химия 49265; аналит. химия 49968; крахмало-паточное произ-во 51736; хим. волокна 52282; биол. химия 18973Бх. Применение счетно-реш. устройств 51502, 50644, 50651, 50652, 52373. Стандартизация: методы анализа молока 51886.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

49260. Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Новосибирск, Книгоиздат.

Ежемесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 84 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. Сибирск. отд. АН СССР). Д. Т.

49261. Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Химия и химическая технология. Иваново.

Издается с 1958 г. при Ивановском хим.-технол. ин-те. Двухмесячный; объем номера 15 печ. л.; тираж 5000 экз.; подписная плата 60 р. в год. Разделы: I. Физ., коллоидн., неорганич. и аналитич. химия. II. Органич. химия; III. Технол. неорганич. в-в. IV. Технол. органич. в-в. V. Процессы и аппараты хим. технологии. VI. Методология научных исследований и преподавания. VII. Хроника. VIII. Критика и библиография. Помещаются материалы, освещающие: результаты н.-и. работ, выполненных работниками вузов; передовой отечественный и зарубежный опыт; отдельные разделы диссерт. работ; внедрение в произ-во научных работ; межвузовские научные конференции и совещания. Помещаются также обзорные статьи по итогам работ в отдельных отраслях химии и хим. технологии, статьи критич. и дискусс. характера. Журнал организует обмен научной информацией между вузами, предприятиями, н.-и. и проектными учреждениями. (Сокращенное название в РЖХим — Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

49262. Лекции, прочитанные на 4-й сессии Международной школы физики при Итальянском физическом обществе (15 июня — 4 августа 1956 г., Вилла Монастеро, Варенна) (Rendiconti del IV corso che nella Villa Monastero a Varenna dal 15 luglio al 4 agosto 1956 fu tenuto a cura della Scuola internazionale di fisica della Società italiana di fisica. Nuovo cimento, 1957, 6, Suppl. № 3, 805—1238) (итал.)

Прочитаны лекции: Прайс (Pryce M. H. L.), Парамагнетизм в кристаллах; Ван-Флек (Van Vleck J. H.), Магнитные свойства металлов; Гортер (Gorter C. J.), Парамагнитная релаксация; Киттел (Kittel C.), Ферромагнетизм; Гортер (Gorter C. J.), Антиферромагнетизм; Неэль (Ne'el L.), Метамагнетики как антиферромагнитные в-ва; Перселл (Purcell E. M.), Ядерный магнетизм и ядерная релаксация; Ван-Флек (Van Vleck J. H.), Уширение линий и теория магнетизма; Абрагам (Abragam A.), Влияние электронов на резонанс ядерных спинов в диамагнитных в-вах. Хим. сдвиги и непрямые взаимодействия; Кубо (Kubo R.), Стохастич. теория магнитного резонанса; Ван-Флек (Van Vleck J. H.), Понятие т-ры в магнетизме; Курти (Kurti N.), Магнетизм при очень низких т-рах и ядерная ориентация; Киттел (Kittel C.), Циклотронный резонанс в кристаллах; Кастлер (Kastler A.), Оптич. методы в резонансе на герцевских частотах; Гортер (Gorter C. J.), Магнитные свойства сверхпроводников. Сделаны сообщения: Смит (Smit J.), Холл-эффект в ферромагнетиках; Маршалл (Marshall W.), Критич. рассеяние нейтронов от ферромагнетиков; Маршалл (Marshall W.), Модель ферромагнетизма Ван-Флека; Пфейфер (Pfeifer H.), Влияние аппаратуры на ядерный магнитный резонанс; Кранендонк (Kranendonk J. van.), Статистич. теория ферро- и антиферромагнетизма; Кранендонк (Kranendonk J. van.), Ядерная релаксация в магнитных материалах; Мейбум (Meiboom S.), Исследование хим. р-ций обмена с помощью ядерного магнитного резонанса; Абрагам, Комбриссон (Abragam A., Combrisson J.), Парамагнитный резонанс примесей в полупроводниках; Джулотто, Ланци, Тоска (Giulotto L., Lanzi G., Tosca L.), Ядерная магнитная релаксация в смесях жидкостей; Ферро, Монталенти (Ferro A., Montalenti G.), Магнитное последействие и внутреннее трение при высоких т-рах в Fe и Fe-сплавах; Гренихер, Мюллер (Gränicher H., Müller K. A.), Рентгенографич. и магнитное исследования смешанных кристаллов $(Gd\text{-}La)AlO_3$; Гренихер (Gränicher H.), Электрич. аналог антиферромагнетизма — антиферроэлектричество; Энц (Enz C. P.), Магнитная восприимчивость электронов в периодич. полях; Блум (Bloom M.), Протонная спиновая релаксация в газообразном и жидком водороде; Перселл (Purcell E. M.), Получение очень однородных магнитных полей; Ван-Флек (Van Vleck J. H.), Антиферромагнитное состояние в хромовых квасцах; Ван-Флек (Van Vleck J. H.), Магнитная восприимчивость кислорода в клатратных соединениях; Родс (Rhodes P.), Зависимость ядерного магнитного резонансного поглощения в металлах от формы и величины образца. В. Штерн

49263. Некоторые замечания относительно характера элементов и их места в периодической системе. Подобия по наклонной линии. Петрович (Citeva observaţii privitoare la caracterul elementelor şi poziţia lor in sistemul periodic. Asemănări oblice. Petrovici Emil), Bull. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 1, 335—350 (рум.; рез. франц., русск.)

49264. Классические пределы коэффициентов Клебша — Гордана, коэффициентов Рака и D^{l}_{mn} (φ,ϑ,ψ)-функций. Бруссард, Толхук (Classical limits of Clebsch-Gordan coefficients. Racah coefficients and D^{l}_{mn} (φ,ϑ,ψ)-functions. Brussaard P. J., Tolhoek H. A.), Physica, 1957, 23, № 10, 955—971 (англ.)

49265 К. Практические работы по физической химии. [Для химических специальностей вузов и факультетов]. Барон Н. М., Волова Е. Д., Егоров И. М., Квят Э. И., Мищенко К. П., Пономарева А. М., Равдель А. А., Семенов Г. И. Л., Госхимиздат, 1957, 264 стр., илл., 6 р. 60 к.

49266 К. Физическая химия углеводородов. Фаркаш А. Перев. с англ. Л., Гостоптехиздат, 1957, 360 стр., илл., 21 р. 20 к.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

49267. Угловые распределения упруго рассеянных α-частиц и модель ядра с резкой границей. Блэр (Elastic α angular distributions in the sharp cutoff

model. Blair J. S.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 3, 827—836 (англ.)

Проведен анализ всех опубликованных эксперим. данных об угловом распределении упруго рассеянных α-частиц с промежуточной энергией на средних и тяжелых ядрах и некоторых случаев упругого рассеяния протонов и дейтронов. Анализ проводился на основе полуклассич. модели ядра с сильным поглощением (ядро с резкой границей) (РЖФиз, 1955, 8720; 1958, 10283). Получено достаточно хорошее согласие величин радиусов, найденных из различных эксперим. данных. Отмечается, что вычисленный радиус ядра с резкой границей увеличивается при снижении энергии бомбардирующих частиц до кулоновского барьера. Обсуждается связь между результатами проведенного анализа и параметрами оптич. модели ядра.

В. Рудаков

49268. **Энергия связи тяжелых ядер. Тубергер, де-Шалит** (Binding energies of heavy nuclei. Thieberger R., de-Shalit A.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 2, 378—383 (англ.)

В рамках оболочечной модели с jj-связью вычисляются энергии связи тяжелых ядер. Энергия нуклонов, находящихся на незаполненных оболочках, представляется в виде: $E = E(j_pJ_p) + E(j_nJ_n) + V(j_pJ_pj_nJ_n)$, где первые два члена — части энергии протонов и нейтронов соответственно, связанные с их взаимодействием друг с другом и с замкнутыми оболочками, а третий — энергия взаимодействия нейтронов с протонами. Результаты вычислений приведены в виде таблицы.

А. Базь

49269. **Распад Cr^{51}. Офер, Винер** (Decay of Cr^{51}. Ofer S., Wiener R.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1639—1641 (англ.)

Исследован γ-спектр Cr^{51}, включая спектр γ-лучей, находящихся в совпадении с интенсивным γ-излучением 325 *кэв*. Форма спектра внутреннего тормозного излучения, сопровождающего распад ядра Cr^{51} путем K-захвата в основное состояние V^{51}, и его интенсивность находятся в хорошем согласии с теорией. Интенсивность внутреннего тормозного излучения, сопровождающего распад путем K-захвата с переходом на уровень 325 *кэв*, также согласуется с теорией с точностью до эксперим. ошибки. Обнаружены 2 очень слабых γ-перехода с энергиями 320 и 645 *кэв* и интенсивностями соответственно 10^{-5} и $5 \cdot 10^{-6}$ на распад. Переход с энергией 320 *кэв* находится в каскаде с основным γ-переходом 325 *кэв*. Предлагаются схемы распада Cr^{51} и Ti^{51}. Измерения велись с помощью люминесцентного счетчика и 120-канального анализатора импульсов.

Резюме авторов

49270. **Квадрупольный момент O^{17}. Стивенсон, Таунс** (Quadrupole moment of O^{17}. Stevenson M. J., Townes C. H.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 2, 635—637 (англ.)

Квадрупольный момент O^{17} найден в результате изучения вращательного перехода $2_{20} \leftarrow 2_{21}$. Изучение велось с помощью микроволновой спектроскопии. Квадрупольный момент найден равным (—0,026 ± ± 0,009) *барн*.

Г. Соколик

49271. **Схема распада Co^{62}. Гарднер, Мейнк** (Decay scheme of Co^{62}. Gardner Donald G., Meinke W. Wayne), Phys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1628—1631 (англ.)

С помощью люминесцентных β- и γ-спектрометров изучен распад Co^{62}. $T_{1/2}$ Co^{62} равен 13,91 ± 0,05 мин. Найдены две группы β-частиц с E 0,88 ± 0,04 и 2,88 ± 0,03 *Мэв*. Оба β-перехода являются, по-видимому, разрешенными. Наблюдены γ-лучи с E 1,17 ± 0,01; 1,47 ± 0,02; 1,74 ± 0,03 и 2,03 ± 0,03 *Мэв*. Обнаружено также γ-излучение с E ∼ 2,5 ± 0,2 *Мэв*. Приведена схема распада. Образец Co^{62} получен путем (d,α)-р-ции на окиси Ni, обогащенный Ni^{64}. Кривая распада показывает присутствие Ni^{65} и Cu^{64} с $T_{1/2}$ 2,56 и 12,8 час. соответственно.

Резюме авторов

49272. **Неупругое рассеяние протонов на Cu^{65}, Ni^{58}, Ni^{60} и Ni^{62}. Спенсер, Филлипс, Янг** (Inelastic scattering of protons from Cu^{65}, Ni^{58}, Ni^{60} and Ni^{62}. Spencer R. R., Phillips G. C., Young T. E.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 1, 69—71 (англ.)

Путем исследования неупругого рассеяния протонов с E до 5,5 *Мэв* на мишенях из разделенных изотопов Cu^{65}, Ni^{58} и Ni^{60} изучались низшие энергетич. уровни этих ядер. Спектр неупруго рассеянных протонов определялся с помощью полукругового магнитного спектрометра. Протоны регистрировались фотопластинками. Приводится таблица энергий уровней Cu^{65}, Ni^{58}, Ni^{60}, Ni^{62}, Ni^{58}, Cu^{63}. Энергии возбужденных уровней в Ni^{58}, Ni^{60} и Ni^{62} лежат ниже 3,09 *Мэв*; уровни Cu^{65} — ниже 1,64 *Мэв*. Следует заметить, что относительное положение первых уровней Ni^{58}, Ni^{60} и Ni^{62} находится в согласии с тем, что ожидается по теории оболочек, тогда как положения первых уровней Cu^{63} и Cu^{65} противоречат этой теории.

В. Манько

49273. **Ротационный спектр Tu^{171}. Хатч, Бём** (Rotational spectrum of Tu^{171}. Hatch E. N., Boehm F.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 1, 113—115 (англ.)

С помощью спектрометра с двумя изогнутыми кристаллами и полукругового β-спектрометра наблюдены γ-лучи Tu^{171}, продукта β-распада Er^{171} с $T_{1/2}$ 7,8 часа с энергиями 5,06 ± 0,05; 12,40 ± 0,05; 111,63 ± 0,02; 116,69 ± 0,03; 124,03 ± 0,03; 210,62 ± 0,15; 284,9 ± 0,7; 295,97 ± 0,15 и 308,37 ± 0,15 *кэв*. На основании этих данных ядерные уровни и параметры ротационной полосы, включающей основное состояние Tu^{171}, сравнены с соответствующими уровнями и параметрами Tu^{169}, появляющегося при β-распаде Er^{169} с $T_{1/2}$ 9 дней. Отмечено некоторое увеличение деформации ядра Tu^{171} по сравнению с Tu^{169}. Приведены схемы уровней Tu^{171} и Tu^{169}.

Резюме авторов

49274. **Спонтанное деление Th^{232} и стабильность нуклонов. Флёров Г. Н., Клочков Д. С., Скобкин В. С., Терентьев В. В.**, Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 1, 69—71

С помощью исследования распада долгоживущего Th^{232} делается попытка оценить сверху время жизни нуклона. $T_{1/2}$ Th^{232} предполагается равным ∼ 10^{21} лет. Из полученных данных следует, что время жизни распада нуклона на легкие частицы $> 2 \cdot 10^{23}$ лет. Таким образом, вероятность нарушения закона сохранения числа нуклонов чрезвычайно мала.

Г. Соколик

49275. **β-спектр Th^{233}. Дропески, Лангер** (Beta spectrum of Th^{233}. Dropesky B. J., Langer L. M.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 1, 90—91 (англ.)

С помощью соленоидального спектрометра с круговой фокусировкой измерен β-спектр Th^{233}; аномальной формы спектра, о которой сообщалось ранее (Bunker, Langer, Moffet, Phys. Rev., 1950, 80, 468) не обнаружено. Граничная энергия равна 1,23 ± 0,01 *Мэв*, в согласии с более ранними измерениями. Исследование кривой возбуждения указало на присутствие Pa^{233} с $T_{1/2}$ 27 дней и Th^{233}. Показано, что распад Th^{233} происходит, главным образом, в основное состояние Pa^{233}. T Th^{233} найден равным 22,4 ± 0,1 мин.

Резюме авторов

49276. **Ротационные полосы с отрицательной четностью в четно-четных ядрах. Стивенс, Асаро, Перлман** (Odd-parity rotational bands in even-even nuclei. Stephens F. S., Jr, Asaro Frank, Perlman I.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 4, 1091—1094 (англ.)

С помощью люминесцентного спектрометра и спектрометра на совпадениях исследованы излучения малой интенсивности, сопровождающие α-распад Th^{230}

и Th^{228}. Кроме того, вновь исследован с помощью магнитного спектрографа α-спектр Th^{228}. Обнаружены новые γ-линии, связанные с распадом Th^{230}, с E 253, 110, 206 и 235 *кэв*. В случае Th^{228} обнаружена новая γ-линия с E 205 *кэв*, группа α-частиц с интенсивностью 0,03%, соответствующая переходу. Наблюдалась группа α-частиц, соответствующая переходу на уровень с E 289 *кэв*. Новый уровень ядра Ra^{226} 418 *кэв*, на существование которого указывают эти данные и результаты измерения совпадений, интерпретирован как уровень 6+, принадлежащий той же ротационной полосе, что и основное состояние (0+). Остальные новые уровни интерпретируются как уровни 3− и 5−, принадлежащие той же ротационной полосе, что и уровень 1−, который был наблюден ранее как у Ra^{226}, так и у Ra^{224}. Приведены схемы распада Th^{228} и Th^{230}.

Резюме авторов

49277. **Распад Hf^{181}. Снайдер, Франкел** (Decay of Hf^{181}. Snyder Evan S., Frankel Sherman), Phys. Rev., 1957, 106, № 4, 755—764 (англ.)

Изучен распад Hf^{181} путем измерения угловой корреляции γ-лучей и электронов внутренней конверсии и методом совпадений. Ранее наблюдавшийся слабый переход с E 137 *кэв* найден при помощи метода запаздывающих совпадений. Найденные значения спинов уровней находятся в хорошем согласии с вычисленными Нильссоном (РЖФиз, 1956, 22068) по модели сильной связи. При сравнении коэф. $K\gamma$- и γγ-корреляции в источниках HfO_2 не обнаружено влияния образования вакансии в K-оболочке на коэф. корреляции. Расхождение между величиной отношения $E2/M1$, полученного из измерений γγ-корреляции и коэф. конверсии перехода с E 482 *кэв*, рассмотрено с точки зрения уточненных поправок на конечные размеры ядра для коэф. конверсии перехода $M1$, описанных Черчем и Венезером (РЖФиз, 1957, 22102). Приведена схема распада.

Резюме авторов

49278. **Несохранение четности в β-распаде. Корреляция направления электрона с поляризацией вылетающего затем нейтрона. Джонс, Мандл** (Parity violation in β-decay: correlation of the electron direction with the polarisation of a subsequently amitted neutron. Jones G. A., Mandl F.), Nucl. Phys., 1957, 4, № 5, 690—692 (англ.)

Изучался ряд эффектов, связанных с несохранением четности. Если ядро B, получающееся после β-распада ядра A, переходит, испуская нейтрон, в основное состояние C, то нейтроны, вылетающие при этом процессе, будут частично поляризованы по направлению вылета электрона. Колич. заключения о степени поляризации нейтрона могут быть сделаны для того случая, когда в β-распаде участвует только один тип матричного элемента, т. е. для разрешенных переходов с $\Delta j = \pm 1$. Найдена поляризация нейтрона из перехода $N^{17}(1/2-) \xrightarrow{\beta} O^{17}(3/2-) \xrightarrow{n} O^{16}(0+)$.

Б. Иоффе

49279. **Реакции (n,p) на галлии и германии и (n,α) на германии при энергии нейтронов 14 *Мэв*. Левковский В. Н.**, Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 79—80

Изучались (n,p)- и (n,α)-р-ции на Ga и Ge при энергии нейтронов 14 *Мэв*. Приведено изучение изотопов Zn и Ga, выделенных из продуктов распада радиохим. методом. Найдены активности с $T_{1/2}$ 13,9 часа, 52,5 мин., 3,9 часа и 2,3 мин., приписанные Zn^{69m}, Zn^{69}, образующимся в р-циях Ga^{69} (n,p) и Ge^{72} (n,α); Zn^{71m} и Zn^{71}. Изотоп Zn^{71m}, энергия β-распада которого равна 1,5 *Мэв*, образуется в р-циях Ga^{71} (n,p) Zn^{71m} и Ge (n,α) Zn^{71m}. Точное значение T равно 3,92 ± 0,05 часа. Для наблюдавшихся р-ций найдены сечения.

Г. Соколик

49280. **Сечение активации Ge тепловыми нейтронами и правило изомерного отношения. Матеосян, Голдхабер** (Thermal-neutron activation cross sections of Ge and the isomeric ratio rule. Mateosian E. der, Goldhaber M.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 766—768 (англ.)

Измерялось сечение активации Ge^{74} и Ge^{76} тепловыми нейтронами путем сравнения с сечением активации при радиационном захвате нейтронов Al и Na. Образцы Al, Na и Ce (обогащенный изотопом Ce^{76}) одновременно облучались в реакторе. Сечение Ge^{77m} с $T_{1/2} = 59$ сек. и Ge^{77} с $T_{1/2} = 12$ час. определялось сравнением с сечениями (n,γ)-р-ции на Al и Na, ведущей к образованию Al^{28} и Na^{24} с $T_{1/2}$ 2,3 мин. и 15 час. соответственно. Аналогично определялись сечения образования с $T_{1/2}$ 81 мин. и Ge^{75m}с$T_{1/2}$ 49 сек. Указывается, что полученные данные не противоречат эмпирич. правилу изомерного отношения, согласно которому отношение сечений образования двух изомерных состояний, получающихся в результате поглощения медленного нейтрона, таково, что изомерное состояние со спином, близким к спину составного ядра, является более вероятным.

И. Садиков

49281 К. **Основные черты теории относительности. Изд. 3-е, расшир. «Четыре лекции по теории относительности». Эйнштейн** (Grundzuge der Relativitätstheorie. 3. erw. Aufl. «Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie». Einstein Albert. Braunschweig. Friedr. Vieweg und Sohn, 1956, 112 S., ill.) (нем.)

См. также: раздел *Изотопы* и рефераты: Ядерная аппаратура 50120

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

49282. **Об атомном форм-факторе. Одземчик, Тиц** (Note on the atom form factor. Odziemczyk J., Tietz T.), Nuovo cimento, 1957, 6, № 6, 1491—1493 (англ.)

С помощью приближенной аналитич. ф-лы для функции Томаса — Ферми, полученной Бухдалом (РЖФиз, 1956, 74097), вычислен атомный форм-фактор. Результат находится в удовлетворительном согласии с данными численных расчетов.

Е. Ланцбург

49283. **Радиационные поправки к энергии основного состояния атома гелия. Кабир, Салпетер** (Radiative correction of the groundstate energy of the helium atom. Kabir P. K., Salpeter E. E.), Phys. Rev., 1957, 108, № 5, 1256—1263 (англ.)

Для устранения расхождения между теоретич. и эксперим. значениями энергии основного состояния атома He подсчитаны радиационные поправки, соответствующие лэмбовскому сдвигу термов в кулоновском поле ядра и радиационным взаимодействиям между электронами. Полученное значение составляет $\Delta I = -1{,}26 \pm 0{,}2$ *см*$^{-1}$. С меньшей точностью радиационные поправки подсчитаны и для Li^+. Результаты расчетов для Li^+ и расчетов Киношита для O^{6+} обобщены на случай любых гелиеподобных ионов. Получены соответствующие экстраполяционные ф-лы.

С. Эркович

49284. **Периодическая система элементов. Ришави** (Sistemul periodic al elementelor. Rişavi I.), Gaz. mat. şi fiz., 1956, B7, № 5, 227—245 (рум.)

Кратко дана история создания периодической системы элементов. Описана структура периодической системы в ее современном виде. Обсуждена периодичность физ. свойств элементов (атомные спектры, атомные и ионные объемы, потенциалы ионизации, ато

ные и ионные радиусы) и периодичность хим. свойств. Рассмотрен вопрос об отклонениях от периодичности. Н. Яшин

49285. **Энергия, необходимая для образования пары ионов в благородных газах. Уэйсс, Бернстейн** (Energy required to produce one ion pair in several noble gases. Weiss Jerome, Bernstein William), Phys. Rev., 1956, **103**, № 5, 1253 (англ.)

Определены абс. значения энергии W, необходимой для образования пары ионов быстрыми электронами в чистых благородных газах. Измерения производились в ионизационной камере с плоскопараллельными электродами. Поток электронов в камере создавался рентгеновскими лучами от генератора Ван-де-Граафа на 2 *Мэв*. Измерялись относительные значения W(газ)/ /W(возд.). Измерения в Xe и Kr производились при давл. ~ 50 *мм* рт. ст. Остальные газы брались при атмосферном давлении. Относительная энергия образования пары ионов вычислялась из ур-ния W(газ)/ /W(возд.) = (i(возд.)/i(газ.)$S_a{}^g$, где i(возд.) и i(газ.) — ионизационные токи в воздухе и газе соответственно, $S_a{}^g$ — отношение тормозных способностей газа и воздуха, включающих плотность электронов и тормозную способность на электрон. В результате получены следующие значения W (в *эв*): $36{,}3 \pm 0{,}7$ для H_2, $40{,}3 \pm 0{,}8$ для He, $35{,}3 \pm 0{,}7$ для Ne, $25{,}8 \pm 0{,}5$ для Ar, $24{,}7 \pm 0{,}5$ для Kr и $22{,}0 \pm 0{,}4$ для Xe. В. К.

49286. **О сечении атомов фтора для соударений с электронами. Меккер** (Über den Querschnitt des Fluoratoms gegenüber Elektonenstoß. Maecker H.), Ann. Physik, 1956, 18, № 5—8, 441—446 (нем.)

Исследовано распределение конц-ии электронов по сечению электрич. дуги и измерено сечение атомов F для соударений с электронами. Дуга зажигалась в атмосфере SF_6 в цилиндрич. трубке диам. 3 *мм* и длиной 30 *мм*, образованной изолированными, наложенными друг на друга и охлаждаемыми водой Cu-пластинами. Сила тока 40 *а*, напряженность электрич. поля 20 *в/см*. Электронная плотность измерялась методом, описанным автором ранее (РЖФиз, 1954, 13346). Сечение соударений атомов F с электронами вычислено на основе закона Ома, в котором электрич. проводимость выражена через распределение конц-ии электронов, т-ру по сечению канала дуги и через сечение соударений. Поперечное сечение равно $7 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} $\pm 50\%$. В. Киселев

49287. **Новые линии в спектре циркония. Хау** (New lines in the spectra of zirconium. Howe William E. W.), J. Opt. Soc. America, 1958, **48**, № 1, 28—30 (англ.)

С помощью безэлектродных разрядных трубок, наполненных ZrJ_2 и $ZrBr_2$ в области 6100—6500 А измерено 224 новые линии в атомном спектре Zr, которые в прежних исследованиях были замаскированы полосами ZrO. Ошибка измерений длины волны составляет $\sim 0{,}02$ А. Установлено, что линия 6224,189 А представляет смесь переходов $b^3F_4 - x^3G_4{}^0$ и $a^3H_5 - y'G_4{}^0$. Приводится таблица исследованных линий. Ю. Донцов

49288. **Сравнительные исследования метрологических качеств спектральных линий Pb^{206} и Cd^{114}. Батарчукова Н. Р.**, Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 112—113

Исследована безэлектродная лампа, наполненная 3—4 *мг* Pb^{206} и 1—2 *мм* рт. ст. Ar. Частота возбуждающего генератора 180—200 *Мгц*. Т-ра источника 480—500°. Получены интерференционные спектрограммы при разностях хода в 33 и 200 *мм*. В условиях эксперимента линии Pb несколько уступают по метрологич. качествам красной линии Cd^{114} и линиям изотопов Kr^{84} и Hg^{198}. Предлагается использовать йодистый свинец для уменьшения т-ры источника. Ю. Донцов

49289. **Новые германиевые стандарты длин волн в области спектра 1998—1630 А. Андрю, Мейснер** (New germanium standard wavelengths in the region from 1998 A to 1630 A. Andrew K. L., Meissner K. W.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 1, 31-33 (англ.)

Данные интерферометрич. измерений длин волн линий спектра Ge I в ближней УФ- и ИК-областях спектра использованы для вычисления, на основе комбинационного принципа Ритца длин волн линий Ge I в вакуумной области. Получены значения длин волн 69 линий Ge I в рассматриваемой области спектра, большинство которых пригодно в качестве стандартов второго порядка. В. Алексанян

49290. **Тонкая структура состояний 2^3P и 3^3P для гелия. Уидер, Лэмб** (Fine structure of the 2^3P and 3^3P states in helium. Wieder I., Lamb W. E., Jr), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 125—134 (англ.)

Оптико-микроволновым методом (РЖХим, 1957, 59902, 73655) изучена тонкая структура уровней 2^3P и 3^3P атома He. Электронной бомбардировкой атомы He переводились с уровня $^1S_0$ на возбужденные уровни n^3PJ. Оптич. излучение наблюдалось при последующем переходе атомов на метастабильный уровень 2^2S_1. Уровни расщеплялись наложением постоянного магнитного поля (300—600 *э.*). Перпендикулярно магнитному полю накладывалось радиочастотное, возбуждаемое в резонаторе. Регистрация резонансных сигналов производилась с помощью зеемановской модуляции при записи сигналов синхронным детектором. Регистрировалось изменение интенсивности излучения при выравнивании заполнения зеемановских уровней радиочастотным полем при резонансе. Напряженность магнитного поля измерялась по резонансу протонов. Частоты переходов оказались равными (в *Мгц*): $2^3P_2 - 2^3P_1 = 2295{,}72 \pm 0{,}36$; $3^3P_1 - 3^3P_0 = 8113{,}78 \pm 0{,}22$; $3^3P_2 - 3^3P_1 = 658{,}55 \pm 0{,}15$. Эти величины согласуются с оптич. данными. Н. Померанцев

49291. **Медленная спиновая релаксация оптически поляризованных атомов натрия. Демельт** (Slow spin relaxation of optically polarized sodium atoms. Dehmelt H. G.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1487—1489 (англ.)

Измерено время спиновой релаксации атомов Na в атмосфере Ar. Равновесная населенность уровней энергии в слабом магнитном поле ($\sim 0{,}5$ *гс*) быстро изменялась при обращении знака поля, а затем по оптич. поглощению определялась скорость установления равновесия. Установлено, что при заданных размерах сосуда существует оптимальное давление Ar и что время релаксации не зависит от давления паров Na (при малых конц-ях). Однако время релаксации значительно меньше времени диффузии. Так, для сосуда объемом 1 *л* при давлении Ar 3 *см* рт. ст. время релаксации атомов Na равно 0,21 сек., а время диффузии 0,4 сек. Б. Осипов

49292. **Коэффициенты фотоэлектрического поглощения в K- и L-оболочках для сильно ионизированных атомов. Мошковский, Мейеротт** (Photoelectric K and L shell absorption coefficients for highly ionized atoms. Moszkowski S. A., Meyerott Roland E.), Astrophys. J., 1956, **124**, № 3, 537—541 (англ.)

Рассмотрен упрощенный метод расчета постоянных экранирования в случае сильно ионизированных атомов, основанный на результатах работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1955, 8974). Полученные значения постоянных близки к вычисленным по методу Слейтера. Указаны границы применимости метода. Средние значения коэфф. поглощения мало чувствительны к эффекту электронного экранирования. Р. Баринский

49293. **Оже-электроны во вторично-электронном спектре магния. Цинке** (Auger electrons in the secondary electron spectrum in magnesium. Zinke Otto H.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 6, 1163—1164 (англ.)

При непрерывном осаждении чистого Mg на поверхность мишени в высоком вакууме был получен спектр вторичных электронов, испускаемых атомарно-чистым металлом. Результаты измерений хорошо согласуются с ожидаемыми для Оже-эффекта переходами, причем сплошной фон между пиками отсутствует.

Резюме автора

49294. Применение магнитного резонанса к изучению эффекта Штарка на уровне 6^3P_1 атома ртути. Бламон, Броссель (Application de la résonnance magnétique à l'étude de l'effet Stark du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure. Blamont Jacques, Brossel Jean), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 152—155 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 21928.

49295. Эффект Штарка на сверхтонкой структуре цезия-133. Хон, Захариас (Stark effect on cesium-133 hyperfine structure. Haun R. D., Jr, Zacharias J. R.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 107—109 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерялось изменение величины сверхтонкого расщепления основного состояния Cs^{133} под действием внешнего электрич. поля. Изменение частоты зеемановского перехода $(F=4,\ m_F=0)\rightarrow(F=3,\ m_F=0)$ в электрич. поле E определяется ф-лой $\Delta(E)=-2{,}229\cdot10^{-6}(1\pm0{,}03)E^2$ *гц*, где E выражено в *в/см*. Эта величина в 2,8 раза больше величины, полученной из измерений атомной поляризуемости, проведенных ранее (Sheffers H., Stark J., Phys. Z., 1934, 35, 625), при пренебрежении возмущениями волновой функции основного состояния, вызываемыми сверхтонкой структурой.

Резюме автора

49296. Квадрупольный момент Nb^{93} и проверка формул сверхтонкой структуры. Муракава (Quadrupole moment of Nb^{93} and test of the hyperfine structure formulas. Murakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 101—108 (англ.)

Методом оптич. атомной спектроскопии при помощи эталона Фабри—Перо и источника света с полым катодом, охлаждаемым жидким воздухом, изучена сверхтонкая структура ряда линий в спектре Nb^{93} I. Сверхтонкая структура уровня $4d^35s^2\ ^4F_{5/2}$ получена по линии 5271,5A и найден для него магнитный фактор расщепления $A=0{,}02187$ *см*$^{-1}$ и квадрупольная постоянная $B=0{,}0031\times10^{-3}$ *см*$^{-1}$. В предположении LS-связи вычислен по данным $^4F_{5/2}$ уровня квадрупольный момент ядра Nb^{93}, $Q=-0{,}29\times10^{-24}$ *см*^{2}. Для линии 4648,9 структура верхнего уровня $(d^3sp\,^4G_{5/2})$ не разрешена. Косвенным образом найдено, что $A(^4G_{5/2})=-0{,}00240$, а $B(^4G_{5/2})$ пренебрежимо мало. Из сверхтонкой структуры линии 41 3,2 получено, что $B(d^4s\,^6D_{5/2})=-0{,}0052\times\times10^{-3}$ *см*$^{-1}$ и $Q(Nb^{93})=-0{,}20\cdot10^{-24}$ *см*^{2}. Автор показывает, что поправка на экранирование не существенна и, усредняя полученные значения Q по двум уровням, получает, что $Q(Nb^{93})=(-0{,}2_5\pm0{,}1_5)\times10^{-24}$ *см*^{2}. Определены также величины постоянной магнитного расщепления уровней $4d^4 5S\,^6D_{5/2,\,7/2,\,9/2}$ и $4d^3 5S^2\,^4F_{5/2,\,7/2,\,9/2}$. Эксперим. результаты сравнены с данными ф-л сверхтонкой структуры и отмечается небольшое по величине расхождение.

Н. Яшин

49297 Д. К изучению L-спектров некоторых тяжелых элементов, возбуждаемых электронной бомбардировкой. Изменение отношений интенсивностей линий в зависимости от Z. Виктор (Contribution à l'étude des spectres L. excités par bombardement électronique de quelques éléments lourds: rapports d'intensité et variations en fonction de Z. These Doct. Sci. phys. Victor C. P.), Ann. Univ. Paris, 1956, 26, № 4, 610—611 (франц.)

См. также: Расчет многоэлектронных систем 49264. **Изотопия** 49504. Периодич. системы 49263. Ат. спектры 49305

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

49298. Роль добавочных условий в коллективном описании взаимодействий электронов. Бом, Хуан, Пайнс (Role of subsidiary conditions in the collective description of electron interactions. Bohm David, Huang Kerson, Pines David), Phys. Rev., 1957, 107, № 1, 71—80 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 35164

49299. Теория молекулы HD в магнитных полях. Рамзи, Льюис (Theory of hydrogen deuteride in magnetic fields. Ramsey Norman F., Lewis Henry R.), Phys. Rev., **1957**, **108**, № 5, 1246—1250 (англ.)

Обсуждается гамильтониан 2-атомной молекулы HD в состоянии $^1\Sigma$ в магнитном поле. В гамильтониане учтены следующие эффекты: взаимодействия ядерного и орбитального магнитных моментов с внешним магнитным полем, магнитное экранирование, мол. диамагнетизм, спин-спиновое магнитное взаимодействие двух ядер, взаимодействие ядерного магнитного момента с полем, создаваемым вращением молекулы, взаимодействие с ядерным электрич. квадрупольным моментом, спин-спиновое взаимодействие ядра и связанного с ним электрона. Выведены общие выражения для матричных элементов такого гамильтониана. В предельных случаях как слабого, так и сильного магнитного поля получена при помощи теории возмущений энергия молекулы в 1-м возбужденном вращательном состоянии. Общее выражение дано вплоть до 3-го порядка теории возмущений, а коэф. разложения вычислены при помощи вычислительной машины с точностью до 9-го порядка. Для промежуточных полей численными методами решено соответствующее секулярное ур-ние для молекулы HD. Получена кривая зависимости энергии от поля. Обсуждается эффект нулевых мол. колебаний и центробежного растяжения.

Резюме автора

49300. Электронные спектры моноотрицательных ионов альтернантных углеводородов. Балк, Брёйн, Хойтинк (Electronic spectra of alternant hydrocarbon mononegative ions. Balk P., Bruijn S. de, Hoijtink G. J.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 11, 907—918 (англ.)

Методом ЛКАОМО в π-электронном приближении с учетом взаимодействия конфигураций качественно исследуются электронные спектры моноотрицательных ионов нафталина, пирена, перилена, бифенила, антрацена, тетрацена, фенантрена, трифенила и тетрафенила. Рассматриваются электронные конфигурации, возникающие при двух типах возбуждений электронов: 1) $n+1\rightarrow k$, $n\rightarrow n+1$, где $k\geqslant n+2$; 2) $n+1\rightarrow l$, $j\rightarrow n+1$, $n\rightarrow k=2n+1-j$, где n — номер занятой мол. орбитали, имеющей самую высокую энергию, в основном состоянии соответствующей молекулы; $l\geqslant n+2$ и $j<n$. Взаимодействие между электронными конфигурациями, возникающими при переходах вида $n+1\rightarrow k$ при $k\geqslant n+2$ не учитывалось и предполагалось, что конфигурация основного состояния не меняется. Интегралами перекрывания между $2p_z$ АО пренебрегалось. Для каждого из рассматриваемых ионов приводится спектр поглощения. Вычисленные силы диполей в среднем в 2—3 раза больше экспериментально определенных значений. Использовалось

значения резонансного параметра $\beta = -20500\ см^{-1}$ для всех ионов, кроме иона нафталина ($\beta = -18500\ см^{-1}$). И. Станкевич

49301. **Электрическая поляризация углеводородных двузарядных отрицательных ионов. Хойтинк** (Electric polarisation of hydrocarbon dinegative ions. Hoijtink G. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 869—884 (англ.)

Вариационным методом и методом возмущения первого порядка, основанным на молекулярно-орбитальных функциях Хюккеля для основного и возбужденных состояний невозмущенных систем, исследуется влияние однородного электрич. поля на распределение заряда в двузарядных отрицательных ионах нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, трифенилена, тетрагидроантрацена, тетрагидрофенантрена и тетрагидротрифенилена. Оцениваются постоянные дипольные моменты и поляризуемости. Вычисленные значения поляризуемости для отрицательных ионов сравниваются с поляризуемостями нейтр. углеводородных молекул. Эти величины по порядку совпадают. Результаты вычислений приведены в виде таблиц и графиков. Автор предполагает использовать их в следующей статье для теоретич. исследования процесса восстановления и гидрирования сопряженных углеводородов. И. Станкевич

49302. **Спектры замещенных бензолов. Гудман, Шалл** (Substituted benzene spectra. Goodman Lionel, Shull Harrison), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1388—1400 (англ.)

Произведен расчет влияния заместителей на энергию и интенсивность переходов на низшие возбужденные синглетные и триплетные уровни в монопроизводных бензола в рамках метода МО. Параметр β определялся из опытных данных отдельно для электронных состояний разной симметрии. Рассмотрены предельные случаи заместителей, находящихся в сопряжении с кольцом или проявляющих только индуктивный эффект, а также смешанные случаи заместителей, обладающих обоими свойствами. Полученные результаты расчета с учетом взаимодействия конфигураций в первом приближении удовлетворительно объясняют наблюдаемые эксперим. данные. Расхождение увеличивается в случае заместителей, участие которых в сопряжении выражено сильно. Тогда необходимо учесть взаимодействие конфигураций более высоких порядков. Подчеркивается родство примененной в настоящей работе модели с периметрич. моделью Моффита (РЖХим, 1955, 36631). В. Алексанян

49303. **Расчет спектров поглощения света монокристаллами бензила и дибензила. Лубченко** (Розрахунок спектрів вбирання світла монокристалами бензилу та дибензилу. Лубченко А. Ф.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 5, 439—443 (укр.; рез. русск., англ.)

Теоретико-групповым методом рассчитаны спектры поглощения мол. кристаллов бензила (I) и дибензила (II). Получено уточненное выражение ф-лы Уинстона (Winston H., J. Chem. Phys., 1951, 19, 156), по которой можно установить правила отбора и поляризацию расщепленных компонент в спектре поглощения монокристалла. Найдено, что каждому возбужденному состоянию молекулы I в кристалле отвечают 3 экситонные зоны, причем в случае мол. возбуждения симметрии A переход в возбужденное состояние кристалла симметрии A_1 запрещен. Переход в возбужденное состояние E симметрией не запрещен. Возбуждению в молекуле симметрии B отвечают 2 возбужденных состояния кристалла A_2 и E. В случае II каждому возбужденному состоянию его молекулы отвечают 2 экситонные зоны. Мол. возбуждению симметрии A_g отвечают возбужденные состояния кристалла A_g и B_g, но переход на них с основного состояния запрещен. Возбуждению молекулы A_u отвечают в кристалле возбужденные состояния симметрии A_u и B_u, переходы на которые разрешены и поляризованы соответственно вдоль и перпендикулярно моноклинной оси кристалла. М. Бродин

49304. **Интерпретация при помощи валентных связей магнитных взаимодействий между протонами, возникающих из-за связей электронов и измеренных путем дейтронного замещения. Карплус, Андерсон, Феррар, Гутовский** (Valence-bond interpretation of electron coupled proton-proton magnetic interactions measured via deuterium substitution. Karplus Martin, Anderson D. H., Farrar T. C., Gutowsky H. S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 597—598 (англ.)

Показано, что измеренные значения констант магнитных взаимодействий типа $A_{ij}(I_i I_j)$ между спинами ядер i и j, возникающих из-за взаимодействия электронов атомов i и j, являются непосредственной мерой отклонения от полной спаренности спинов электронов. Эти отклонения появляются из-за примешивания к основному состоянию малой доли возбужденных состояний с неспаренными спинами электронов. При использовании волновой функции $\Psi = 1{,}08\,\psi_1 + 0{,}001\,\psi_2 - 0{,}028\,\psi_3$ (ψ_1 — канонич. структура волновых функций 8 полностью спаренных электронов CH_4, ψ_2, ψ_3 — комбинации подобных структур с неполностью спаренными спинами электронов; коэф. при ψ_i определены из эксперим. значений интегралов энергии) получено значение $A_{HH'} = 10{,}4 \pm 1{,}0$ *гц*. $A_{HH'} = 0$, если не учитывать примеси функции с неспаренными электронами. Измерить значения $A_{HH'}$ не удается из-за симметричного характера молекулы; поэтому измерения $A_{HH'}$ проведены для замещ. дейтерием молекулы CH_3D: $A_{HH'} = 12{,}4 \pm 0{,}6$ *гц*. Как видно, согласие между вычисленным и измеренным значениями констант достаточно хорошее. Измеренное для ацетилена значение равно $9{,}1 \pm 2{,}0$ *гц*. Вычисления не производились. К. Валиев

49305. **Ширина и сдвиг спектральных линий, обусловленные диссипативными взаимодействиями. Браут** (Width and shift of spectral lines due to dissipative interaction. Brout R.), Phys. Rev., 1957, 107, № 3, 664—668 (англ.)

49306. **Сравнение и предсказание оптических и термодинамических свойств жидких насыщенных углеводородов методом вкладов групп. Натт** (The correlation and prediction of the optical and thermodynamic properties of saturated liquid hydrocarbons by the group contribution method. Nutt C. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1538—1544 (англ.)

Методом суммирования парц. частей данного свойства, приходящихся на различные группы в молекуле, определены теплоты образования, показатели преломления и константы магнитооптич. вращения для парафинов и нафтенов. Вычисление последних свойств основано на расчете числа электронов, участвующих в рефракции, и их собственных частот. Между вкладами групп в теплоты образования и оптич. свойствами существуют линейные зависимости, позволяющие на основании одних предсказывать другие. Вычисленные для 68 углеводородов показатели преломления отличаются от эксперим. значений не более чем на ±0,001. В. Бендерский

49307. **Применение масс-спектрометра для изучения верхних энергетических состояний молекул. Моррисон** (Application of the mass spectrometer to the study of the upper energy states of molecules. Morrison J. D.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 12, 1409—1413 (англ.)

Делается попытка объяснить расхождение между значениями энергетич. величин, полученными с помощью масс-спектрометра и другими методами, неточностью интерпретации масс-спектрометрич. данных. Сформулированы условия осуществления точных масс-спектрометрич. измерений. Показано, что при известных предположениях о вероятности ионизации при различных процессах можно из вида ионизационных кривых получить вероятности электронных переходов из основного состояния молекулы в различные ионные состояния. Из вероятностей электронных переходов можно сделать вывод о потенциальных кривых мол. ионов. Для использования предлагаемого автором метода изучения энергетич. состояний мол. ионов необходим пучок ионизирующих частиц с малым разбросом по энергии. Возбуждение и ионизация молекул фотонами с точки зрения предлагаемого метода более выгодны, чем ионизация электронным ударом.

Я. Фогель

49308. Об электронной дифракции на молекулах в газообразном состоянии. Кутицу, Хирота, Накамура, Иидзима (Kuchitsu Kozo, Hirota Eizi, Nakamura Yasushi, Iijima Takao), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 11, 852—876 (японск.)

49309. Строение этилена. Бартелл, Бонем (Structure of ethylene. Bartell L. S., Bonham R. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1414—1415 (англ.)

Приводятся результаты предварительного электронографич. исследования строения этилена сектор-микрофотометрич. методом с учетом внеядерного рассеяния и ангармоничности колебаний. Межатомное расстояние C—H 1,085, C=C 1,334 A и ∠HCH 116°. Обсуждаются возможные причины расхождения полученных данных со спектроскопическими (Gallaway W. S., Barker E. F., J. Chem. Phys., 1942, 10, 88).

В. Спиридонов

49310. Изучение строения молекулы акрилоилхлорида методом дифракции электронов. Укадзи (A study on the molecular structure of acrylyl chloride by electron diffraction. Ukaji Takeshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 737—741 (англ.)

Электронографически визуальным методом исследовалось строение молекулы акрилоилхлорида (I). При расшифровке электронограмм методом последовательных приближений принималось, что молекула I имеет плоское строение, расстояние C—H равно 1,08 A и угол CCH равен 120°, расстояния C=C, C—C, C=O и C—Cl варьировались в пределах 1,32—1,40; 1,40—1,54; 1,18—1,24 и 1,68—1,77 A соответственно; углы CCC, CCO и OCCl варьировались в пределах 110°—130°, 120°—130° и 110°—130° соответственно. Теоретич. кривые интенсивности строились для ряда вариантов *транс*-конфигурации молекулы I, для *цис*-конфигурации и смесей *цис — транс*-форм различного состава; при этом наилучшее согласование теоретич. кривых с экспериментальной получено для *транс*-конфигурации молекулы, а также для смеси с содержанием *транс*- и *цис*-формы 75 и 25% соответственно. Данные, полученные по методу радиального распределения, подтвердили результаты расшифровки по методу последовательных приближений. В результате установлено, что молекула I имеет плоское строение с преобладанием в смеси *транс*-формы, имеющей следующие геометрич. параметры: C=C = 1,36 ± 0,02 A; C—C = = 1,44 ± 0,03 A; C=O = 1,20 ± 0,02 A; C—Cl = 1,74 ± ± 0,02 A; ∠ CCC = 120° ± 3°; ∠ CCO и ∠ OCCl = = 125° ± 2°.

В. Спиридонов

49311. Рассеяние рентгеновских лучей и электронов молекулой водорода. Картер, Марч, Винсент (X-ray and electron scattering by molecular hydrogen. Carter C., March N. H., Vincent D.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 1, 2—16 (англ.)

Теоретически изучено рассеяние рентгеновских лучей и медленных электронов молекулой водорода. Методы расчета основаны на разложении волновой функции, электронной плотности и мол. потенциала по полиномам Лежандра. Для расчета электронной плотности и радиального распределения заряда в молекуле водорода предлагается использовать волновую функцию, составленную в виде простого произведения сферич. самосогласованных МО с центром, лежащим посредине между двумя ядрами. Найденное выражение для функции распределения электронной плотности применяется для расчета интенсивности когерентного, некогерентного и суммарного рассеяния рентгеновских лучей молекулой водорода. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом, а также с результатами аналогичного расчета, выполненного с волновой функцией: а) взятой в виде простого произведения линейных комбинаций водородоподобных 1 *s*-орбит и б) предложенной ранее (Gurnee E. F., Magee J. L., J. Chem. Phys., 1950, 18, 142). Для расчета полных сечений упругого рассеяния медленных электронов молекулой водорода используется мол. потенциал центрального поля и волновая функция, предложенная авторами. Результаты расчета хорошо согласуются с теоретич. расчетами Масси и Ридли (РЖФиз, 1957, 22288) при пренебрежении обменом электронов между молекулой и падающим лучом. Найдено, однако, что эффект обмена электронов существенно влияет на сечения рассеяния медленных электронов, хотя метод, используемый в работе, по-видимому, недостаточно точен для учета этого влияния. Авторы приходят к выводу, что, несмотря на плохое согласование энергии молекулы, получаемой при использовании предлагаемой волновой функции с экспериментальной, она с успехом может быть применена для расчета рассеяния рентгеновских лучей и электронов. В заключение кратко обсуждается влияние членов в разложении мол. потенциала по полиномам Лежандра, зависящих от угла, при пренебрежении эффектом обмена электронов.

В. Спиридонов

48312. Кислородные полосы Герцберга в «воздушном» послесвечении и ночное свечение воздуха. Барт, Каплан (Herzberg oxygen bands in «air» afterglows and the night airglow. Barth Charles A., Kaplan Joseph), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 506—510 (англ.)

Наблюдались УФ-полосы кислорода ($A^3\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^-$) в светло-зеленом послесвечении после возбуждения ВЧ-разрядом смеси 2—5% O_2 в N_2. Предполагается 2 механизма возбуждения полос в послесвечении: $N + O_3 \rightarrow NO + O_2$ (1) или $N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$. Сравнение полученных спектров со спектрами ночного свечения воздуха показывает, что в последних возбуждены более высокие колебательные уровни за счет более высокой колебательной т-ры. Кроме р-ции $O + O + M \rightarrow O_2 + M$, вызывающей ночное свечение воздуха, предполагается в верхних слоях атмосферы (60—90 *км*) и р-ция (1), которая аналогична хорошо изученному свечению OH ($H + O_3 \rightarrow OH + O_2$). Атомарный азот возникает за счет диссоциации NO и N_2 под действием света и диссоциации рекомбинации ($NO^+ + e \rightarrow N + O$) в сумерках.

А .Мальцев

49313. Вращательный анализ полос окиси ванадия в видимой области. Лагерквист, Селин (Rotationsanalyse der sichtbaren Vanadiumoxydbanden. Lagerqvist Albin, Selin Lars-Erik), Arkiv fys., 1957, 12, № 6, 553—568 (нем.)

Произведен вращательный анализ спектра испускания VO в видимой области. Система полос (2—0, 1—0, 0—0, 0—1, 0—2) предположительно отнесена к квар-

тет-дублетному электронному переходу. Определены следующие колебательные и вращательные постоянные ($см^{-1}$): $B_v'' = 0{,}5480 - 0{,}0034\ (v + 1/2)$, $B_v' = 0{,}4953 - 0{,}0035\ (v + 1/2)$, $D_e'' = \sim 0{,}6 \cdot 10^{-6}$, $D_e' = \sim 0{,}6 \cdot 10^{-6}$, $\omega_e'' = 1011{,}56$, $\omega_e' = 865{,}9$, $\omega_e''x_e'' = 4{,}97$, $\omega_e'x_e' = 6{,}6$ и $r_e'' = 1{,}589$ А и $r_e' = 1{,}672$ А, $\nu_e = 17492{,}17\ см^{-1}$. См. также РЖХим, 1955, 33816, 45270; 1957, 70880. В. Коряжкин

49314. Спектры флуоресценции и испускания трех изомерных фтортолуолов. Сурьянараяна, Рао, Рао (The fluorescence and emission spectra of the three isomeric fluoro-toluenes. Suryanarayana V., Rao I. Achyuta, Rao V. Ramakrishna), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 12, 1570—1577 (англ.)

Измерены спектры флуоресценции и испускания в разряде паров *n*- (I), *м*- (II) и *о*-фтортолуола (III). Приведены положения колебательных полос в спектрах I—III и дана их интерпретация. При переходе от I к II и III полосы постепенно размываются, спектр флуоресценции III уже совершенно диффузен, однако в спектре разряда III имеется колебательная структура. Полосы O—O либо не проявляются в спектре, либо являются очень слабыми. Переходам O—O в указанных соединениях приписываются следующие значения (в $см^{-1}$): I 36 875, II 37 450 и III 37 560. Спектры флуоресценции и испускания имеют ряд совпадающих полос. В. Ермолаев

49315. Спектры поглощения и флуоресценции радикалов, полученных в высокочастотном разряде в парах некоторых ароматических соединений, фиксированных при низкой температуре. Лорти (Spectres d'absorption et de fluorescence des radicaux produits par la décharge haute fréquence dans quelques vapeurs aromatiques et fixés à basse température. Lortie Yvonne), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 8-9, 520—522 (франц.)

Получены спектры поглощения и флуоресценции в видимой и УФ-областях замороженных в-в, получающихся при ВЧ-разряде в атмосфере паров толуола (I), этилбензола (II) и бензиламина. В течение 2 час. никаких изменений спектра замороженного осадка не было обнаружено. При нагревании осадок обесцвечивается. Предполагается, что полосы поглощения при 31128, 32127, 32542 и 22000 $см^{-1}$ и полосы флуоресценции 21500 и 20974 $см^{-1}$, наблюдающиеся с небольшими различиями в спектрах замороженных осадков, полученных из всех трех в-в, принадлежат одному в-ву А. При возбуждении I и II в поглощении наблюдается полоса 33126 $см^{-1}$, приписываемая в-ву В. Кроме того, при разряде в парах I появляется полоса 33682 $см^{-1}$ (в-во C_1), а при разряде в парах II — полоса 34248 $см^{-1}$ (в-во C_2). В-ва А, В, C_1 и C_2 не идентифицированы. В. Клочков

49316. Поглощение света твердыми веществами. Кортюм (Lichtabsorption fester Stoffe. Kortüm G.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 534—540. Diskuss., 540—541 (нем.; рез. англ.)

Спектры отражения от поверхностей порошков отличаются от истинных спектров поглощения за счет непосредственно рассеянного света, который в случае сильно поглощающих в-в не может быть исключен уменьшением размеров частиц. Автор показал, что непосредственное рассеяние может быть исключено при растирании исследуемого в-ва с избытком стандартного в-ва, приводящего к адсорбции исследуемого в-ва на поверхности стандарта. Показано выполнение соотношения Мунка — Кубелки. М. Дяткина

49317. Дихроизм полос поглощения некоторых ароматических молекул. Попов К. Р., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 579—586

Путем получения поляризационных спектров поглощения молекул, ориентированных в растянутой пленке полимера (поливиниловый спирт, бутирал), исследуется дихроизм полос поглощения в области переходов на нижайшие электронноколебательные возбужденные состояния в случаях антрацена, нафталина, фенантрена, акридина, акридинового желтого и оранжевого и риванола. В связи с неполнотой ориентации молекул в пленках автор смог указать только пределы значений степени поляризации *p*. Для некоторых из рассмотренных соединений отмечен факт изменения дихроизма по мере возрастания колебательной энергии. Оценены направления диполей переходов. В случае антрацена выводы о поляризации переходов, соответствующих β-и *P*-полосам, согласуются с оценками, сделанными на основании других методов. М. Бродин

49318. Обсуждение спектров поглощения H_2O и D_2O в ультрафиолетовой области. Жоаннен-Жилль, Астуан, Водар (Discussion des spectres d'absorption de H_2O et D_2O dans l'ultraviolet lointain. Johannin-Gilles Andrée M-me, Astoin Nicole Mlle, Vodar Boris), Cahiers phys., 1956, № 71—72, 49—53 (франц.)

Обсуждаются спектры поглощения H_2O (I) и D_2O (II) в УФ-области, состоящие из ряда полос с несколькими максимумами внутри них. Указывается на неприменимость к ним закона Ламберта — Бера. Отмечается, что совпадение положений максимумов полос I и II обязано электронным, а не колебательным переходам. Для I даны значения пределов энергии диссоциации. Для двух из них приводятся наиболее вероятные схемы диссоциации с указанием на возможные возбужденные состояния, соответствующие преддиссоциации. М. Киселева

49319. Строение и реакционная способность оксианионов переходных металлов. Часть IV. Связь между строением и электронными спектрами. Каррингтон, Шонленд, Саймонс (Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure. Carrington A., Schonland D., Symons M. C. R.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 659—665 (англ.)

Получены спектры поглощения ионов FeO_4^{2-}, MnO_4^{3-}, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} в водн. р-рах. Схема МО тетраэдрич. ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} (Wolfsberg, Helmholz, J. Chem. Phys., 1952, 20, 837) используется для интерпретации электронных спектров ионов MnO_4^{2-}, MnO_4^{3-}, CrO_4^{3-}, FeO_4^{2-}. Основное состояние ионов CrO_4^{2-}, MnO_4^- A_1 $(1e)^4(1t_2)^6(1a_1)^2(2t_2)^6(t_1)^6$; CrO_4^{3-}, MnO_4^{2-} $^2T_2$ (лишний электрон на $3t_2$); MnO_4^{3-}, FeO_4^{2-} : $^3T_1(3t_2)$. В спектрах могут наблюдаться переходы $t_1 \to 3t_2$; $2t_2 \to 3t_2$; $3t_2 \to 2a_1$ и $3t_2 \to 2e$. Полосы переходов $3t_2 \to 2a_1$ имеют более простую структуру. Этому переходу в CrO_4^{2-}, CrO_4^{3-}, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, MnO_4^{3-}, FeO_4^{2-} соответствуют полосы ($см^{-1}$): —; 16,000; —; 16,530; 14,810; 12,720; переходам $t_1 \to 3t_2$; 26,810; 28,200; 18,320; 22,940; 30,500; 17,800; $3t_2 \to 2e$: —; —; —; 28,490; 30,800; 19,600; $2t_2 \to 3t_2$: 36630; —; 32,210; 33,440; —; —. Найдена линейная зависимость между положением длинноволнового максимума поглощения MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, RuO_4, TcO_4^-, MoO_4^{2-} и ионным радиусом центрального атома Mn^{7+}, Cr^{6+}, V^{5+}, Ru^{8+}, Tc^{7+}, Mo^{6+}. Для OsO_4, ReO_4, WO_4^{2-} линейной зависимости не наблюдается, что связано, по-видимому, с участием *f*-электронов в комплексах тяжелых металлов. Часть III см. РЖХим, 1958, 28172. М. Ширмазан

49320. Спектры поглощения внутрикомплексных соединений никеля с 2,2'-дипиридилом, 1,10-фенантролином и некоторыми из их метильных производ-

ных. Сонэ, Като (Absorption spectra of nickel chelates of 2,2′-bipyridine, 1,10-phenanthroline and some of their methyl derivatives. Sone Kôzô, Kato Michinobu), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 1, 10 (англ.)

В р-рах $NiSO_4$ в воде в присутствии 2,2′-дипиридила и его 4,4′-диметилпроизводного, а также 1,10-фенантролина и его 5-метил-и 4,7-диметилпроизводных образуется, как показывает спектрофотометрич. исследование, комплекс $(NiB_3)^{2+}$ (B — лиганд). У всех комплексов имеются максимумы поглощения при 789 и 520 *мμ*, интенсивность которых растет вплоть до добавления 3 молекул B и далее не изменяется. В отличие от этого, в случае 2,9-диметил-1,10-фенантролина (I) образуется неустойчивое внутрикомплексное соединение с константой стабильности $4 \sim 7 \cdot 10^2$ при предположительном составе $(NiB)^{2+}$. Наблюдаемое отличие объясняется стерич. препятствиями при образовании внутрикомплексного соединения с **I**.

М. Дяткина

49321. β-Ароилпропионовые кислоты. Часть VIII. Влияние заместителей на спектры поглощения тетраарилбутадиенов, Тетраарилтетрагидрофураны, 3,3-диарилпроп-2-ен-1-карбоновые кислоты и γ,γ-диарилбутиролактоны. Баддар, Хабаши, Соайрс (β-Aroylpropionic acids. Part VIII. The affect of substituents on the absorption spectra of tetraarylbutadienes. Tetra-aryltetra-hydrofurans, 3 : 3-diarylprop-2-ene-1-carboxylic acids, and γγ-diarylbutyrolactones. Baddar F. G., Mrs, Habashi Adiba, Sawires Z.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1699—1701 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения (СП) ряда производных γ,γ-диарилбутиролактона,2,2,5,5-тетраарилтетрагидрофурана, 1,1,4,4-тетраарилбута-1,3-диена и 3,3-диарилпроп-2-ен-1-карбоновой к-ты, отличающихся арильными радикалами и наличием или отсутствием метильной группы в алифатич. цепи. Получение описанных соединений дано ранее (часть VII, РЖХим, 1958, 17871). Ниже приведены общие ф-лы и последовательно R, Ar, Ar′, λ(макс) (в *мμ*)/ε(макс) 10^{-3} $ArAr'{=}C{-}CH_2{-}CH(R){-}COO$: CH_3, C_6H_5, C_6H_5, 258, 50,521; CH_3, 2-$CH_3OC_6H_4$, 2-$CH_3OC_6H_4$, 272/4,74, 278/4,62; H, 2-CH_3O-5-$CH_3C_6H_3$, 2-$CH_3OC_6H_4$, 278/4,82 H, 2-CH_3O-5-$Cl{-}C_6H_3$, 2-$CH_3{-}O{-}C_7H_4$, 279/4,63; H, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 294/7, 98; CH_3 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 294/7, 94; H, 2-CH_3O-5-$C_6H_5{-}C_6H_3$, 2-$CH_3OC_6H_4$, 263,5/20,85; H, 2-CH_3O-5-(4′-$CH_3O{-}C_6H_4$)—C_6H_3, 2-$CH_3OC_6H_4$, 267,5/25,46; $Ar,Ar{=}C{-}CH_2{-}CH(R){-}C{=}(Ar')_2{-}O$: CH_3, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 2$CH_3O{-}C_6H_4$, 274/8,24; H, 2-CH_3O-5-$CH_3{-}C_6H_3$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 278/8, 16; H, 2-CH_3O-5-$Cl{-}C_6H_3$ 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 278,5/8,04; H, 2,5$(CH_3O)_2{-}C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2{-}C_6H_3$, 292/13,52; CH_3, 2,5-$(CH_3O)_2{-}C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 292/13,90; H, 2-CH_3O-5-(4′-$CH_3OC_6H_4$)—C_6H_3, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 271/27,86; $Ar',Ar{=}C{=}CH{-}CH{=}C{-}Ar'_2$; 2-$CH_3O$—5-$CH_3{-}C_6H_3$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 337,5/25,80; 2-$CH_3O{-}C_{10}H_6$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 339/26,74; $Ar',Ar{-}C{=}CH{-}CR{-}COOH$: CH_3, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 281/6,90; H, 2-CH_3O-5-$CH_3{-}C_6H_3$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 284/4,95; H, 2-CH_3O-5-$Cl{-}C_6H_3$, 2-$CH_3O{-}C_6H_4$, 285/5,97; H, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 300/8,00; CH_3, 2,5-$(CH_3O)_2{-}C_6H_3$, 2,5-$(CH_3O)_2{-}C_6H_3$, 299/8,85; H; 2-CH_3O-5-$C_6H_3{-}C_6H_4$, 2-$CH_3OC_6H_5$ 250/26,08, 252/26,08. Кроме того, измерены СП $(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_2{=}CHOH$ 273/4,99 и 1-(2,5-диметоксифенил)-1,4,4-три-(2-метоксифенил)-бутан-1,4-диола 279/8,21. Введение и накопление электронодонорных группировок в фенильных группах приводит к батохромному смещению λ-(макс) и увеличению ε(макс.). Введение бифенильной группировки вызывает очень значительное увеличение ε(макс.) и гипсохронное смещение λ(макс.). Метильная группа в цепи не вызывает заметных изменений. Спектры поглощения лактонов и фуранов с одинаковыми заместителями близки, однако у последних интенсивность полос почти вдвое выше.

Н. Спасокукоцкий

49322. Ультрафиолетовые спектры некоторых метоксибензофуранов и метоксикумариловых кислот. Андризано, Дуро, Паппалардо (Spettri u. v. di alcuni metossi-benzofurani e di alcuni acidi metossicumarilici. Andrisano R., Duro F., Pappalardo G.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, 14, № 4, 96—99 (итал.)

Изучены УФ-спектры поглощения (СП) в интервале 2100—3500 А спирт. р-ров следующих производных бензофурана (I): 2- (**IIа**), 3- (**IIб**), 4- (**IIв**), 5- (**IIг**), 6- (**IIд**) и 7-метоксибензфуранов (**IIе**); 3- (**IIIа**), 4- (**IIIб**), 5- (**IIIв**), 6- (**IIIг**) и 7-метоксикумариловых -2 к-т (**IIIд**) и метиловых эфиров **IIIа—IIIд** (**IVа—IVд**). Сообщаются предварительные выводы: а) введение CH_3O в **I** оказывает незначительное влияние на его СП; существует определенная аналогия между членами следующих пар: **IIв** и **IIе, IIг** и **IIд, IIа** и **IIб**; б) СП **IIIа — IIIд** также мало отличаются от СП незамещ. кумариловой-2 к-ты, причем наименьшее отличие имеет место у **IIIв** и **IIIд**: в) спектральные свойства **IVа — IVд** и **IIIа — IIIд** аналогичны; г) влияние CH_3O на СП **I** аналогично влиянию CH_3. **IIа** синтезирован р-цией 0,37 моля кетокумарана и 0,7 моля CH_3J в спирт. р-ре C_2H_5ONa (из 10 *г* Na и 250 *мл* сп.) (~ 100°, 2 часа), выход 60%, т. кип. 255—256°. **IIб — IIе** получены нагреванием р-ров 0,1 моля **IIIа—IIIд** соответственно в 100 *мл* хинолина в присутствии 1,5 *г* Cu (кипячение 0,5 часа) (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °C): **IIб**, 67, 221—222; **IIв**, 86, 221—222; **IIг**, 93, 224—225; **IIд**, 80, 223—224; **IIе**, 86, 225—226. **IIIб — IIIд** синтезированы р-цией 0,3 моля соответствующего метоксисалицилового альдегида и 0,4 моля броммалонового эфира в 300 *мл* $CH_3COC_2H_5$ в присутствии 0,5 моля безводн. K_2CO_3 (кипячение 5 час.) с последующей экстракцией продукта р-ции эфиром, отгонкой эфира, кипячением остатка с 400 *мл* 10%-ного р-ра K_2CO_3 (1 час) и подкислением (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): **IIIб**, 60, 201—202 (из воды); **IIIв**, 72, 212—213 (из ацетона); **IIIг**, 90, 206 (из этилацетата); **IIIд**, 60, 216 (из сп.). **IVа — IVд** получены насыщением на холоду р-ров **III — IIIд** в CH_3OH сухим HCl и последующим нагреванием ~ 65°, 0,5 часа (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель); **IVа**, 50, 77—78 (из лигр.); **IVб**, 95, 100—101 (из сп.); **IVв**, 95, 81—82 (из сп.); **IVг**, 47, 96—97 (из CH_3OH); **IVд**, 71, 78—79 (из CH_3OH). 6-метоксисалициловый альдегид синтезирован р-цией 0,12 моля γ-резорцилового альдегида и 0,11 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 200 *мл* безводн. ацетона в присутствии 0,15 моля безводн. K_2CO_3 (кипячение 5 час.), выход 35%, т. пл. 73—74° (из лигр.).

А. Сергеев

49323. Оптическое поглощение $Ni^{2+} \cdot 6H_2O$ при низкой температуре. Паппалардо (The optical absorption of $Ni^{2+} \cdot 6H_2O$ at low temperatures. Pappalardo R.), Nuovo cimento, 1957, 6, № 2, 392—394 (англ.)

В спектре кристаллич. $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ при охлаждении до 4—20° K наблюдается сдвиг основной полосы видимой части спектра от 25 500 $см^{-1}$ при комнатной т-ре к 26 500 $см^{-1}$. Кроме того появляются дополнительные резкие полосы в длинноволновой части спектра. При переходе от 20 к 4° K заметного изменения в структуре кристалла не происходит. Сделана попытка отнесения наблюденных длинноволновых полос к переходам от основного состояния $^3A_2$ к $^1A_1$, $^3T_1$ и ^1E и переходу $^3A_1 \to {}^1T_1$.

Ю. Панов

49324. **Электронные спектры трихлорбензолов в жидком и в твердом состояниях при —180. Банерджи** (Electronic spectra of trichlorobenzenes in the liquid state and in the solid state at —180° C. Banerjee S. B.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 9, 483—489 (англ.)

Получены спектры поглощения 1,3,5-трихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола в жидком и твердом состояниях. В спектрах жидкости и кристалла при высоких т-рах обнаружены широкие размытые полосы, интервалы между которыми не согласуются с частотами, найденными по спектрам паров. При охлаждении до —180° в спектрах найдено большое число узких и резких полос поглощения. Колебательный анализ дает частоты, близкие к полученным из спектров паров. Запрещенный по симметрии чистоэлектронный переход в 1,3,5-трихлорбензол проявляется слабо в спектре кристалла и с ним связана серия полносимметрич. колебания. Разрешение этого перехода автор объясняет искажением молекулы в кристалле и исчезновением в ней оси симметрии третьего порядка, вызванных образованием слабой межмолекулярной связи.
В. Броуде

49325. **Спектроскопическое изучение микрокристаллов. XIV. Спектры поглощения и структура йодида дибензолхрома (1+). Ямада, Накамура, Цутида** (Spectrochemical study of microscopic crystals. XIV. Absorption spectra and structure of dibenzenechromium (1)iodide. Yamada Shoichiro, Nakamura Hiroji, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 647—650 (англ.)

Исследованы видимые и УФ-спектры поглощения в воде и этаноле, поляризованные спектры в кристаллич. состоянии по Цутида и Кобаяси («The Colour and the Structure of Metallic Compounds», Zoshindo, Osaka, 1944, 180) и ИК-спектры в KBr-дисках йодида дибензолхрома (1+) (I). Найдено в кристаллич. состоянии: ($\nu \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ $\Delta(\lg\alpha)$, поляризация) 67,2; 0,12, 86—90, 0,1, *z*; 105,6, 0,4, *z*; >120, заметная, *xy*; в водн р-ре ($\nu \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$, $\lg\varepsilon$) 76, 2,75; 90, 3,76; 110,6, 2,75; 133,5, 4,14; в спирт. р-ре: 76, 2,75; 89,8, 3,80; 110,0, 3,78; 139,2, 4,28: соответственно для полос 1,2,3,4 (приведены кривые поглощения). Полосы 2 и 3 приписаны *n*-π-переходам в молекулах бензола из-за «синего» сдвига с более полярным р-рителем. Полоса 1 на основании измерения дихроизма монокрасталлов приписана *z*-поглощению (кольца — Cr с электрич. вектором, перпендикулярным плоскости кольца бензола (РЖХим, 1957, 14391), обычные производные бензола обнаруживают *xy*-поглощение (Nakamoto K., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 390; 1739; Craig D. P., Lyons L. E., Nature, 1952, **169**, 1102), так что имеется существенное отклонение электронных состояний колец в **I** от обычных производных бензола. Полоса 4 отнесена к π—π-переходу в плоскости кольца на основании измерений дихроизма и «красного» сдвига. Полоса 1428 *см*$^{-1}$ валентных C—C-колебаний кольца в ИК-спектре **I** свидетельствует о меньшей по сравнению с бензолом (1500 *см*$^{-1}$) ароматичности **I** и близка соответствующей полосе (1410 *см*$^{-1}$) дициклопентадиенилжелеза (2+); приведены данные ИК-спектра **I**. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 31992.
В. Быховский

49326. **Электрическая ангармоничность колебания группы OH. Мочча, Томпсон** (Electrical anharmonicity of the OH group vibration. Moccia R., Thompson H. W.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1233, 154—159 (англ.)

На основании измерений основной полосы и первого обертона группы OH ряда фенолов и спиртов вычислены и сведены в таблицу интенсивности полос A_{01} и A_{02}, отношения A_{01}/A_{02} и полуширины полос изученных молекул. Отмечено, что для фенолов значения A_{01} и A_{01}/A_{02} больше, чем для спиртов. Делается попытка связать эту особенность с величинами электрич. ангармоничности колебаний, как это было сделано в случае группы NH (РЖХим, 1956, 77315). Используя приближенные методы (Dunham J. L., Phys. Rev., 1929, **34**, 438), авторы вычислили коэф. для соотношения между дипольным моментом связи и межъядерным расстоянием вблизи равновесного значения последнего и, основываясь на расчетах методом МО (РЖХим, 1955, 51233; 1956, 70829; 1957, 53652), сделали выбор между результатами приближенных расчетов упомянутого соотношения.
В. Юнгман

49327. **Оптическое исследование связи Si—H и особенности ее химического поведения в различных соединениях. Батуев М. И., Петров А. Д., Пономаренков В. А., Матвеева А. Д.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 10, 1243—1248

Сопоставляется природа связи Si—H, хим. активность атома H этой связи и значения колебательных частот ν(SiH) в спектрах комб. расс. В работе приводятся спектры комб. расс. некоторых гидридсиланов: $(C_2H_5)_3SiH$, $(CH_3)SiH_2CH_2Cl$, $(C_2H_5)SiHCl_2$. Авторы вводят понятие протонизации и электронизации атома водорода в связях типа X—H. Атом H протонизирован, если частично высвобожден как протон из орбитной системы атома X, в противном случае он более или менее электронизирован. Электронизация сопровождается повышением колебательной частоты ν(SiH), повышением энергии связи и сокращением межатомного расстояния X—H. Электронизация и протонизация особенно резко проявляются в связях, где X имеет большую электроотрицательность (атомы O, F). В связи C—H электронизация происходит за счет углубления H в электронную оболочку атома C, но без образования иона $(CH)^-$. Природа связи Si—H существенно отлична от C—H, O—H и F—H, так как атом Si более электроположителен, чем H. В этой связи водород всегда электронизирован, а акцепторные свойства его потушены. При увеличении числа атомов H у Si наблюдается повышение частоты ν(Si—H) (R_3SiH 2098, SiH_4 2175 *см*$^{-1}$). Это повышение обусловлено, по мнению авторов, взаимодействием связей Si—H. Замещение радикала R на Cl вызывает дальнейшее повышение частоты ν(Si—H) $(C_2H_5)Cl_2SiH$ 2204 *см*$^{-1}$). Рост электронизации водорода сопровождается повышением реакционной способности связи Si—H. Это проявляется в увеличении выхода продукта присоединения RSiH к C=C—C—C—C. У $(C_3H_7)_2CH_3SiH$ выход незначителен, у Cl_3SiH 44%. В объяснении особенностей р-ций помимо свойства электронизации связи Si—H следует рассматривать и другие факторы (хим. строение реагентов, условия р-ции).
Ю. Егоров

49328. **Пример соотношения между параметрами Тафта σ* и частотами в инфракрасных спектрах. О'Салливан, Садлер** (An example of correlation between Taft's σ* parameters and infrared spectral frequencies. O'Sullivan D. G., Sadler P. W.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4144—4146 (англ.)

Сопоставлены значения констант Тафта σ* и частот вал. кол. групп C=O и N=O в соединениях типа R—CO—CH_3 и R—NO (R — F, Cl, Br, CH_3CO, OH, CH_3O, C_2H_5O, C_6H_5) в жидком и газообразном состояниях. Найдены следующие линейные зависимости: $\nu = 1690 + 52{,}56\,\sigma^*$ ($RCOCH_3$, газ); $\nu = 1500 + 110{,}1\,\sigma^*$ (R—NO, газ); $\nu = 1655 + 53{,}71\,\sigma^*$ ($RCOCH_3$, жидкость или р-р); $\nu = 1458 + 124{,}3\,\sigma^*$ (R—NO, жидкость или р-р).
Б. Локшин

49329. **Спектры комбинационного рассеяния ионов тетрайодогаллиата $[GaJ_4]^-$ и тетрайодоиндиата $[InJ_4]^-$ в водном растворе. Вудуорд, Сингер**

(Raman spectra of the tetraiodogallate (GaI_4^-) and tetraiodoindate (InJ_4^-) ions in aqueous solution. Woodward L. A., Singer G. H.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 716—718 (англ.)

В спектре комб. расс. GaJ_3 в воде в присутствии избытка HJ найдены линии, отнесенные к иону GaJ_4^- ($см^{-1}$): 52($\nu_2 E$), 73($\nu_4 F_2$), 145($\nu_1 A_1$) и 222($\nu_3 F_2$). Сопоставление с частотами ионов $GaCl_4^-$ и $GaBr_4^-$ (РЖХим, 1956, 12136, 24849; 1957, 36846) показывает, что все эти ионы имеют тетраэдрич. строение. Аналогичный спектр иона InJ_4^- получен в водн. р-ре InJ_3 в присутствии HJ с частотами соответственно 42, 58, 139 и 185 $см^{-1}$. М. Дяткина

49330. Спектры комбинационного рассеяния растворов в жидком аммиаке. Спектр иона боргидрида и данные о строении диаммониата диборана. Тейлор, Шулц, Эмери (Raman spectroscopy in liquid ammonia solutions. The spectrum of the borohydride ion and evidence for the constitution of the diammoniate of diborane. Taylor R. C., Schultz D. R., Emery A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 1, 27—30 (англ.)

Получены спектры комб. расс. ионов BH_4^- и BD_4^- в жидком аммиаке при т-рах ниже —35° в виде солей Li, K, Na и NH_4. Для иона BH_4^- (симметрия *Td*) дано отнесение частот (в $см^{-1}$): 1210 ν_2; 2150 $2\nu_4$; 2264 ν_1; 2240 ν_3 и 2400 $2\nu_2$; а BD_4^- 825 ν_4; 860 ν_2; 1665 $2\nu_4$; 1695 ν_3 и 1567 ν_1. В спектре диаммониата диборана имеются частоты, совпадающие с частотами BH_4^-, что подтверждает структуру $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$. Дополнительные частоты 772, 839 и 882 $см^{-1}$ могут быть связаны с остовом N—B—N. Спектр продукта разложения NH_4BH_4 подтверждает его идентичность с диаммониатом диборана. У продукта р-ции диаммониата с NH_4Br частот BH_4^- нет, что свидетельствует о замене аниона BH_4^- на Br^-. М. Дяткина

49331. Спектр комбинационного рассеяния 1-фтор-1-хлорэтилена. Нилсен, Олбрайт (Raman spectrum of gaseous 1-fluoro-1-chloroethylene. Nielsen J. Rud, Albright J. C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1566—1567 (англ.)

Получен спектр. комб. расс. газообразного 1-фтор-1-хлорэтилена (I) и сделано следующее отнесение основных частот (в $см^{-1}$), для *a'* 370 и 432 деф. кол. CFCl, 698 вал. кол. CCl, 946 внешнее деф. кол. CH_2, 1184 вал. кол. CF, 1380 деф. кол. CH_2, 1654 вал. кол. C=C, 3018 и 3071 вал., кол. CH; для *a''* 519 качательное кол. CFCl, 834 качательное кол. CH_2. Данные авторов сопоставлены с данными ИК-спектрам I, опубликованными ранее (РЖХим, 1957, 70907). В. Головнер

49332. Спектры комбинационного рассеяния и строение твердых гидратов. Перхлорат, нитрат, кислый и сульфат гидроксония. Миллен, Вал (Raman spectra and constitution of solid hydrates. Hydroxonium perchlorate, nitrate, hydrogen sulphate, and sulphate. Millen D. J., Vaal E. G.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2913—2915 (англ.)

Изучены спектры комб. расс. моногидратов хлорной (I), азотной (II) и серной (III) к-т и дигидрата серной к-ты (IV) при —185°. Для I характерны 2 линии при 630 и 930 $см^{-1}$, соответствующие интенсивным основным частотам иона ClO_4^-. Слабая широкая линия 1030 $см^{-1}$ соответствует очень интенсивной линии безводн. I. У II имеется интенсивная резкая линия при 1052 $см^{-1}$, соответствующая частоте иона NO_3^-. Отсутствие линий, характерных для безводн. II, говорит о ее ионной структуре $(H_3O^+)(NO_3^-)$. В спектре III наблюдается интенсивная резкая линия при 1028 $см^{-1}$, характерная для иона (HSO_4^-). III имеет также ионную структуру $(H_3O^+)(HSO_4^-)$. В спектре IV наблюдается линия 986 $см^{-1}$, которая соответствует самой интенсивной линии иона SO_4^{2-}, что говорит о ионной структуре типа $(H_3O^+)_2(SO_4^{2-})$. О. Ульянова

49333. Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида. II. Инфракрасный спектр и структура молекулы борного ангидрида. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 560—567

В области 5—24 μ исследован ИК-спектр стеклообразного борного ангидрида (I) естественного изотопного состава и обогащенного изотопом B^{10} до 71%. I имеет 3 интенсивные полосы поглощения с частотами 1330, 1260, 718 $см^{-1}$ и ряд слабых полос. Полосы 1260 и 718 $см^{-1}$ смещаются на 21 и 6 $см^{-1}$ соответственно при переходе к обогащенному I. Рассмотрение всех возможных моделей молекулы I и данных о числе частот и их активностей в ИК-спектре и спектре комб. расс. дает возможность сделать вывод, что молекула имеет ф-лу B_4O_6 с симметрией T_d. Часть I см. РЖХим, 1958, 16796. Е. Москвитина

49334. Изотопический сдвиг в инфракрасном спектре борной кислоты и ее структура. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 393—402

В целях исследования структуры борной к-ты (I) получены ИК-спектры в области 450—4000 $см^{-1}$ с естественным содержанием изотопов бора и I, обогащенной B^{10} до 71% (II). Обнаружен изотопич. сдвиг трех полос при переходе от I к II, а именно: 1448 к 1512, 1198 к 1207 и 637 к 658 $см^{-1}$. Дано отнесение основных частот (для симметрии C_{3h}, частоты в $см^{-1}$; для молекулы I, звездочкой помечены линии комб. расс.): 3170* (*A'*, ν OH), 886 (*A'*, ν BO), 1169* (*A'*, δ OH), 729 (*A''*, γ OH), 637 (*A''*, γ BO), 3240 (*E'*, ν OH), 1448 (*E'*, ν BO), 1198 (*E'*, δ OH), 550 (*E'*, δ BO), 1132* (*E''*, γ OH). Предложенное отнесение согласуется с правилом произведения, а модель C_{3h} — с данными из рентгенографии и электронографии. Ю. Егоров

49335. О связи бор — азот. III. Колебательный спектр и строение тридиметиламиноборина. Бехер (Über die Bor-Stickstoff-Bindung. III. Schwingungsspektrum und Struktur des Tri-dimethylaminoborins. Becher Hermann J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 4—6, 285—295 (нем.)

Описан способ получения $B[N(CH_3)_2]_3$. С целью выяснения природы хим. связи и строения молекулы изучен спектр комб. расс. с измерением коэф. деполяризации важнейших линий и ИК-спектр поглощения в области 250—5000 $см^{-1}$. Сопоставление наблюденных спектров с числом полос, ожидаемых в обоих спектрах в случаях симметрии D_{3h}, D_3 и C_{3v} приводит к выводу в пользу D_3. Все три плоскости групп NC_2 повернуты относительно плоскости BN_3 на угол, меньший 90°. Дано отнесение частот. Из установленной симметрии D_3 следует, что атом N находится в валентном состоянии sp^2. Связь B — N имеет порядок $1^1/_3$, о чем свидетельствует также повышенное значение силовой постоянной этой связи. В группе BN_3 имеет место мезомерия. Сообщение II см. Z. anorg. allg. chem., 1952, 270, 273 М. Ковнер

49336. *l*-Удвоение в трех π—π-полосах HCN. Ранк, Ширер, Гантер, Уиггинс (*l*-Type doubling in three π — π bonds of HCN. Rank D. H., Shearer J. N., Guenther A. H., Wiggins T. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 532—534 (англ.)

Измерено *l*-удвоение в полосах $01^12 - 0,1^10$ (I), $0,1^13 - 0,1^10$ (II), $0,3^11 - 0,1^10$ (III) HCN. Вычислены постоянные дублетного расщепления в верхнем (*q'*) и нижнем (*q''*) состояниях соответственно ($\cdot 10^{-3}$ $см^{-1}$): 7,71, 7,51 I; 7,54, 7,26 II; 15,4, 7,21 III. Из-за ограниченного числа эксперим. данных не удалось вычислить постоянные в эмпирич. ур-нии зависимости *q*

от ν_I (РЖХим, 1957, 29610). Однако вид этого ур-ния предполагает для отношения величин $q' - q''$ полос II и I значение 1,5, что удовлетворительно согласуется с экспериментально найденной величиной 1,43.

В. Юнгман

49337. **Получение и инфракрасные спектры комплексов, образованных бромистым алюминием с ароматическими нитросоединениями. Ганьо, Янич, Зусс** (Préparation et spectres infrarouges de complexes formés par le bromure d'aluminium avec des nitrodérivés aromatiques. Gagnaux P., Janjic D., Susz B. P.), Arch. sci., 1957, **10**, № 2, 257—260 (франц.)

Получены комплексы $AlBr_3$ с *n*-$RC_6H_4NO_2$, где R — H, CH_3, Cl, NO_2 и $(CH_3)_3C$, состава 1 : 1 (на мономер $AlBr_3$). Комплексы образуются в виде двух форм одинакового состава: желтые с т. пл. 86—88°, растворимые в CS_2, и коричневые с т. пл. ~165°, нерастворимые. В ИК-спектрах комплексов обнаружено сохранение частоты антисимм. кол. NO_2 по сравнению с исходным нитросоединением и ослабление, вплоть до исчезновения, частоты симм. кол. NO_2. Отмечено появление новой частоты в области 1245—1265 *см*$^{-1}$, которой нет в исходных нитросоединениях и нет в комплексе $AlBr_3$ с CH_3NO_2.

М. Дяткина

49338. **Инфракрасные спектры хлоргидратов некоторых аминов. Бельянато, Барсело** (Espectro infrarrojo de algunos chorhidratos de aminas sencillas. Bellanato T. Juana, Barceló José R.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 7-8, 469—484 (исп.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 500—4500 *см*$^{-1}$ хлоргидратов моно-, ди-(I), триметиламина (II) и гидроксиламина в твердом состоянии и спектры р-ров I, II в хлороформе. Сделано отнесение наблюденных частот.

А. Сергеев

49339. **Инфракрасные спектры фталоцианинов с разными центральными металлическими атомами. Теренин А. Н., Сидоров А. Н.** (Infra-red spectra of phthalocyanines with different central metal atoms. Terenin A. N., Sidorov A. N.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 573—577. Discuss., 577—578 (англ.)

Изучены ИК-спектры фталоцианина (I) и его металлич. производных с Mg, Zn, Cu(2+), Fe(2+), Co(2+) и влияние на эти спектры паров H_2O и D_2O, H_2S, гидразина, фенилгидразина, NH_3, бензиламина, анилина, дифениламина, пиридина, индола, O_2. В спектрах соединений, полученных в вакууме, отмечено систематич. смещение высоких частот по сравнению с исходным I в последовательности $Mg < Zn < Cu < Fe < Co$ и общее изменение спектра, свидетельствующее о перестройке всей системы связей при введении атома металла. Сорбция паров, как правило, сильно изменяет спектры металлич. производных, но не самого I, что указывает на образование связи между молекулой пара и атомом металла, сохраняющего в I способность к дополнительной координации. Изменения спектров обратимы. Отмечено, что добавление NH_3, дифениламина, O_2 не влияет на спектры, H_2O не изменяет спектров производных Cu, Fe и Co, но сильно влияет на спектры соединений Mg и Zn. Спектры соединений Cu и, по-видимому, Co не изменяются ни при каких агентах.

М. Дяткина

49340. **Определение положения заместителей в ферроценовых соединениях по инфракрасным спектрам поглощения. Несмеянов А. Н., Казицына Л. А., Локшин Б. В., Крицкая И. И.**, Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 3, 433—436

Сняты ИК-спектры поглощения для следующих ферроценовых соединений: $(C_5H_5)_2Fe$ (I), $C_5H_5FeC_5H_4CH_3$ (II), $C_5H_5FeC_5H_4CH(CH_3)_2$ (**III**), $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_3$ (**IV**), $C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4CH_3$ (**V**), $C_5H_5FeC_5H_4COCH_3$ (**VI**), $C_5H_5FeC_5H_4COOH$ (**VII**), $C_5H_5FeC_5H_4COOCH_3$ (**VIII**), $C_5H_5FeC_5H_4(CH_2)_3COOH$ (**IX**), $C_5H_5FeC_5H_4CO(CH_2)_2COOH$ (**X**), $C_5H_5FeC_5H_4CO(CH_2)_2COOCH_3$ (**XI**), $C_5H_5FeC_5H_4$-$NHCOCH_3$ (**XII**), $C_5H_5FeC_5H_4COC_6H_4COOH$ (**XIII**), $C_5H_5FeC_5H_4COC_6H_4COOCH_3$ (**XIV**), $C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4NO_2$ (**XV**), $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=CH_2$ (**XVI**), $(CH_3C_5H_4)_2Fe$ (**XVII**), $(C_2H_5C_5H_4)_2Fe$ (**XVIII**), $(HOCH_2C_5H_4)_2Fe$ (**XIX**), $(CH_3C_6H_4C_5H_4)_2Fe$ (**XX**), $(CH_3OOCC_5H_4)_2Fe$ (**XXI**), $(CH_3COC_5H_4)_2Fe$ (**XXII**), $C_3H_7COC_5H_4FeC_5H_4COOCH_3$ (**XXIII**), $C_5H_5FeC_5H_3CO(CH_2)_2CH_2$ (**XXIV**), C_5H_5Fe-$C_5H_3CO_2C_6H_4$ (**XXV**), $C_5H_5FeC_5H_3(CH_2)_2C_5H_3FeC_5H_5$ (**XXVI**), $C_5H_5FeC_5H_3[CH(C_6H_5)]_2C_5H_3FeC_5H_5$ (**XXVII**), $C_5H_5FeC_5H_3\{CH[C_6H_4N(CH_3)_2]\}_2C_5H_3FeC_5H_5$ (**XXVIII**), $C_5H_5FeC_5H_3(CH_3)_2$ (**XXIX**), $C_5H_5FeC_5H_3(C_2H_5)_2$ (**XXX**), $C_5H_5FeC_5H_3(C_2H_5)_2$ (**XXXI**), $C_5H_5FeC_5H_3[CH(CH_3)_2]_2$ (**XXXII**), $C_5H_5FeC_5H_3[C(CH_3)_3]_2$ (**XXXIII**). Наличие колебаний в областях 1000 и 1110 *см*$^{-1}$ в спектрах монозамещ. ферроценов **I—XVI** и отсутствие этих колебаний в спектрах заведомых 1,1′-дизамещ. ферроценов **XVII—XXIII** показывает, что эти колебания связаны с наличием в молекуле незамещ. C_5H_5-кольца. Присутствие указанных частот в спектрах **XXIV—XXVIII** доказывает присутствие в их молекулах свободного C_5H_5-кольца и, следовательно, вышеприведенное их строение. Это подтверждено образованием пентабромциклопентана (т. пл. 83—101° (смесь стереоизомеров)) при деструктивном бромировании (избыток Br_2 в CCl_4, кипячение) этих соединений. Наличие частот 1000 и 1110 *см*$^{-1}$ в спектрах **XXIX—XXXIII** показывает, что заместители в этих в-вах стоят в одном циклопентадиенильном кольце. Отмечено, что ИК-спектры изомеров **XXX** и **XXXI** ($n^{20}D$ 1,5820 и 1,5847) отличаются друг от друга частотой 1277 *см*$^{-1}$. Отмечено, что частота кетонного карбонила в спектрах ферроценовых кетонов смещена по сравнению с алифатич. кетонами, что объяснено сопряжением с циклопентадиенильным кольцом.

Н. Волькенау

49341. **Спектроскопическое изучение нитрозосоединений. Сообщение 2. Колебательная частота и характер связей NO при определении строения нитрозодимеров. Лютке** (Spektroskopische Untersuchungen an Nitroso-Verbindungen. 2. Mitt.: Schwingungsfrequenz und Bindungscharakter von NO-Bindungen als Argumente zur Strukturbestimmung der Nitroso-Dimeren. Lüttke Wolfgang), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 976—986 (нем.)

Рассмотрены частоты NO-вал. кол. алифатич. и ароматич. димерных нитрозосоединений. Сравнивая эти данные с NO-частотами в соответствующих мономерах и в некоторых других соединениях, автор делает вывод, что степень двоесвязности N=O в димерах значительно ниже, чем в мономерах, и что связь в димере осуществляется через атомы азота («NN»-модель). Устойчивость димеров зависит от распределения плотности π-электронов в цепочке O—N—N—O. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 3563.

В. Коряжкин

49342. **Диксантогены. III. Определение молекулярного строения при помощи инфракрасных спектров. Фелэн** (Dixanthogènes. III. Contribution à la configuration moléculaire par l'emploi de spectres infrarouges. Felumb René), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 890—894 (франц.)

При исследовании ИК-спектров этиловых эфиров угольной, тиолугольной (I), тионугольной (II) ксантогеновой (III), пироугольной (IV) и дитиопироугольной к-т (V), $(C_2H_5OCS)_2S$ (VI) и диксантогенов ROC(=S)-SSC(=S)OR (VII; R — CH_3, **VIIa**, R — C_2H_5, **VIIб**, R — *н*-C_3H_7, **VIIв**) установлено, что группировка >C=S обладает характеристич. ν = 1210—1230 *см*$^{-1}$, сохраняющейся, по-видимому, и в других типах соединений, имеющих ту же группу; отнесение поглощения в обла-

сти 670 *см*$^{-1}$ за счет группы C—S (Sheppard N., Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 429) для исследованных в-в не оправдывается. Показано, что у **VIIa — VIIв** 2 атома S связаны двойной и 2 — простой связью с атомами С. Приведены кривые ИК-спектров. **I** синтезирован из $CS(NH_2)_2$ и C_2H_5Br (**VIII**) через промежуточно образующийся бромгидрат этилизотиомочевины с последующим превращением в этилмеркаптан (**IX**) нагреванием с NaOH и далее р-цией **IX** и $ClCOOC_2H_5$ в присутствии Na, т. кип. 61—63°/18—20 *мм*. **II** получен р-цией $CSCl_2$ и C_2H_5ONa, т. кип. 162—163°. **III** синтезирован из C_2H_5ONa и CS_2 в присутствии NaOH, с последующей р-цией полученного Na-ксантогената (**X**) и **VIII**, т. кип. 76—77°/12—14 *мм*. **IV** получен р-цией C_2H_5OCOCl (**XI**) и C_2H_5OCOOK, т. кип. 61—62°/2—3 *мм*. **V** синтезирован р-цией **X** и **XI**, т. кип. 132—134°/18 *мм*. Синтез **VIIa — VIIв** см. часть I, Acta Derm. Venerol., 1952, 32, Suppl. 29, 95—107. Часть II см. Hommage au doyen René Fabre, Paris, 1956, стр. 153—159.

А. Сергеев

49343. Колебательные спектры поглощения ароматических йодозо- и йодопроизводных. Фурлани, Сартори (Spettri vibrazionali di iodoso- e iodiderivati aromatici. Furlani Claudio, Sartori Guido), Ann. chimica, 1957, 47, № 2, 124—134 (итал.)

Исследованы ИК-спектры C_6H_5J (I) C_6H_5JO (II), $C_6H_5JO_2$ (III) и их *n*-OCH_3-, *n*-Br-, а также *о*-, *м*- и *n*-NO_2-производных в интервале 5—15 μ. Отмечено, что в спектрах III и его производных группа JO_2 обусловливает наличие двух интенсивных полос поглощения в области ~ 720—800 *см*$^{-1}$, отнесенных к симметрич. и асимметрич. колебаниям этой группы. Силовая постоянная связи $I = 0$ в **III** равна $4{,}6 \cdot 10^5$ *дн/см*; у производных III, особенно *о*-замещенных, она несколько больше. Для группы JO в II и его производных не обнаружено характерных полос. А. Сергеев

49344. Инфракрасные спектры поглощения некоторых индол-3-кетонов. Таннер (The infra-red absorption spectra of some indole-3-ketones. Tanner E. M.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 282—286 (англ.)

Получены ИК-спектры 11 индол-3-кетонов в области 700—4000 *см*$^{-1}$. Частоты вал. кол. в спектрах соединений в твердом состоянии имеют значения ~ 3150 *см*$^{-1}$; частоты вал. кол. C=O у соединений, имеющих одну карбонильную группу, понижены (напр., у 3-ацетилиндола 1614 *см*$^{-1}$). В спектрах р-ров в тетрагидрофуране наблюдается повышение частот вал. кол. NH и C=O. Это объяснено наличием сильной межмолекулярной водородной связи. Во всех спектрах имеется интенсивная полоса ~ 1550 *см*$^{-1}$, отнесенная авторами к колебанию индольной группировки. У индол-N-ацил-3-кетонов наблюдается 2-я полоса группы C=O с частотой ~ 1740 *см*$^{-1}$ относящаяся к вал. кол. N-карбонила. В низкочастотной области спектра у всех соединений имеется полоса ~ 750 *см*$^{-1}$, относящаяся к плоск. деф. кол. C—H *о*-замещ. бензольного кольца.

Б. Головнер

49345. Инфракрасные спектры поглощения некоторых гидроксипиримидинов. Таннер (The infra-red absorption spectra of some hydroxypyrimidines. Tanner E. M.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 1, 9—18 (англ.)

Исследованы ИК-спектры 2-замещ. производных 4,5- (I), 4,6-ди- (II) и 4,5,6-тригидроксипиримидинов (III) и их 5-тетрагидропираниловых эфиров (25 соединений). В-ва исследовались в кристаллич. состоянии в области 650—3600 *см*$^{-1}$. Найдено, что с увеличением электронодонорной способности заместителя в положении 2 частота поглощения карбонильной группы увеличивается. О наличии OH-групп, сильно связанных водородной связью, свидетельствует поглощение в области 2500—2700 *см*$^{-1}$. На основании этого **I** приписывается кето-6-енольная форма и предполагается (из сходства спектров **I—III** в области поглощения C=O), что она сохраняется у соединений **II** (4-кето) и **III** (4-кето-6-енол). ИК-спектры эфиров не зависят от заместителя в положении 2 и в случае простых заместителей (C_6H_5, CH_3) для соединений **II** и **III** в области поглощения карбонильной группы не отличаются от спектров самих соединений, что указывает на наличие OH-групп в положении 5. Вследствие этого спектры II и III связаны с существованием 4-кето-5-енольной и 4-кето-5,6-диенольной форм соответственно. В. Винокуров

49346. Об инфракрасном спектре органических веществ в тонком слое. Карагунис, Петер (Über das infrarote Spektrum organischer Substanzen in dünner Schicht. Karagounis Georg, Peter Ottokar), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1094—1100. Diskuss., 1100 (нем.)

Получены ИК-спектры моно- и полимолекулярных слоев бензойной к-ты, *n*-бензохинона, бутиндиола и *n*-хлорфенола, нанесенных на кристаллич. AgJ. Последовательное уменьшение толщины слоев исследуемых в-в до полного исчезновения полос поглощения и сравнение со спектрами твердых в-в позволяет выяснить влияние гетерополярной решетки. Из того факта, что в тонких слоях интенсивность колебаний в плоскости бензольного кольца увеличивается, а интенсивность колебаний в перпендикулярном направлении уменьшается, делается вывод, что бензольные кольца ориентированы плоско к поверхности кристалла. В случае *n*-бензохинона трудно однозначно заключить об ориентации молекулы на поверхности AgJ, так как интенсивность колебания Δ-CC (943 *см*$^{-1}$) уменьшается по сравнению с γ-CH (905 *см*$^{-1}$, тогда как интенсивность δ-CO-колебания (420 *см*$^{-1}$) увеличивается во много раз. В. Коряжкин

49347. Об инфракрасных спектрах поглощения некоторых аминонитросоединений производных нитропарафинов. Урбанский (On infra-red absorption spectra of aminonitrocompounds deriving from nitroparaffins. Urbański T.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 533—539 (англ.; рез. русск.)

Исследованы ИК-спектры поглощения некоторых аминонитросоединений нитропарафинов (**I—V**). Найдено, что производные нитропарафинов, содержащие вторичную аминогруппу, дают полосы 3077—3030 и 1621—1613 *см*$^{-1}$ соответствующие этой группе, связанной водородной связью. Третичные амины

I, II; III; IV, V

I R = H·HCl, **II** R = $CH_2C(C_2H_5)(NO_2)CH_2OH$; **IV** R = C_2H_5, R′ = CH_2OH; **V** R = R′ = CH_3

дают полосы той же самой частоты 3077—3030 и 1764—1681 *см*$^{-1}$. Нитрогруппа дает в большинстве соединений полосы, у которых волновые числа 1563—1543 и 1348—1328 *см*$^{-1}$ понижены вследствие присутствия водородной связи между нитро- и аминогруппой. Соединения, в которых присутствует гетероциклич. кольцо 1,3-оксазина или 1-окса-3-азациклогексана, дают 3 полосы: 1111, 1953—1934 и 4000—3846 *см*$^{-1}$, характеризующие связь C—O—C в циклич. эфирах. Резюме автора

49348. Влияние структуры молекул на ширину линии парамагнитного резонанса. Уолтер, Кодрингтон, Д'Адамо, Торри (Influence of molecular structure on paramagnetic resonance line widths. Walter Robert I., Codrington R. S.,

D'Adamo Amedeo F., Jr, Torrey H. C.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 319—324 (англ.)

Известно, что стабильность многих свободных радикалов обусловлена делокализацией (Д) неспаренного электрона (НЭ) по многим атомам молекулы. В более сложной молекуле возможна бóльшая степень Д. С другой стороны, увеличение делокализации должно

$(G-C_6H_4-)_3N^+ClO_4^-$ I; $(G-C_6H_4-)_2N-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_2-NO_2$ II

привести к сужению линии электронного резонанса, так как в результате Д увеличивается обменное взаимодействие между спинами НЭ молекул, приводящее к сужению линии. Поэтому ширина линии парамагнитного резонанса должна зависеть от структуры молекулы. Этот факт изучен для двух рядов свободных радикалов, триариламиниевых солей (I) и ряда 1-пикрил-2,2-диарилгидразилов (II), отличающихся внутри каждого ряда заместителем G в ароматич. кольцах. Способность G вносить вклад в электронную плотность в группе, находящейся по отношению к ней в пара-положении, характеризуется σ-константой Гамметта для данного G. Поэтому можно ожидать корреляцию между значениями σ-константы заместителя и шириной линии электронного резонанса. Измерения проведены при значениях постоянного поля в 2 и 3080 *э* на порошках свободных радикалов. Обнаружено, что для обоих рядов свободных радикалов ширина линии уменьшается с увеличением отрицательных значений σ-констант. Так, для различных заместителей I-го ряда получены числа (числа в скобках — значение σ-константы, ширины линии при 2 и 3080 *э* соответственно): $-NH_2$ (−0,66, 0,32, 0,58); $-OCH_3$ (−0,27, 0,68, 1,3); —H (0, ..., 2,1); $-CH_3$ (−0,17, 1,7, 2,3); для ряда II $-OCH_3$ (−0,27, 0,8, 1,5); $-CH_3$ (−0,17, 1,7, 1,9); —H (0, 2,0, 4,0). В случае заместителей с $\sigma > 0$ опыты проводить труднее, так как при $\sigma > 0,5$ в-ва становятся очень неустойчивыми. По-видимому, заместители с $\sigma > 0$ для ряда аминиевых солей также сужают линию, но уширяют ее в ряде гидразинов. Так, бензол в качестве заместителя ($\sigma = 0,2$—0,3) сужает линию до 0,67 и 1,2 *э* при 2 и 3080 *э* соответственно в ряду **I**, и уширяет до 3,3 и 4,4 *э* во втором ряду. Полученные результаты интерпретируются таким образом, что присоединение заместителя сужает линию путем увеличения числа энергетически выгодных структур, которые могут внести вклад в Д НЭ. Подобные структуры рассматриваются для обоих рядов радикалов. Обсуждается вопрос о влиянии на ширину линии галогеновых заместителей, которое оказалось отличным от влияния рассмотренных выше заместителей. К. Валиев

49349. **Изучение симпатомиметических аминов. I. Удельное вращение и его зависимость от концентрации водородных ионов. Кисбюэ, Больс** (Studier over nogle sympatomimetiske aminer. I. Den specifikke drejnings afhaengighed af brintionkoncentrationen. Kisbye J., Bols T.), Danks tidsskr. farmaci, 1957, 31, № 10, 205—216 (датск.; рез. англ.)

Исследование ряда симпатомиметич. аминов (СА) показало, что уд. вращение (УВ) сильно зависит от pH. УВ сильно меняется в щел. р-рах, но это изменение обратимо (при добавлении к-ты немедленно восстанавливается исходное значение УВ). Это свидетельствует об отсутствии рацемизации или изменения структуры; здесь, по-видимому, имеет место ионизация оптически активной молекулы. Для выяснения, какие функциональные группы играют при этом роль, исследованы производные бензола, фенола, катехола, представляющие первичные, вторичные и третичные амины, а также некоторые соединения, содержащие гидроксил в боковой цепи. Получены кривые нейтр-ции (зависимость УВ от pH) и рассчитаны соответствующие константы диссоциации. Приведены значения p*K* для ряда СА, полученные с помощью полимеризации. Ю. Пентин

49350. **Магнитная вращательная дисперсия этилового эфира коричной кислоты. Рузер** (Dispersion rotatoire magnétique du cinnamate d'éthyle. Rouzeyre Marcel), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 92—94 (франц.)

С помощью фотоэлектрич. установки изучалась магнитная вращательная дисперсия этилового эфира коричной к-ты (I). Константы Верде ($\Lambda \cdot 10^2$), определенные по отношению к воде при 20°, увеличиваются от 2,33 до 6,10 *мин гс*$^{-1}$*см*$^{-1}$ с уменьшением длины волны от 650 до 436 *мμ*. Относительная точность измерений равна ~0,5%. Отношения $\Lambda_{546}/\Lambda_{578}$ и $\Lambda_{436}/\Lambda_{578}$, равные 1,13 и 2,04, отличаются от ранее полученных (Hague M. A., Thèse, Paris, C. r. Acad. sci. 1930), тогда как углы вращения совпадают. Автор считает, что в расчетах констант Верде в упомянутой работе содержится систематич. ошибка. Для определения Λ по ур-нию: $\Lambda = (A/n)[\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2]$ измерены показатели преломления *n* для I при 20°. Они увеличиваются от 1,5540 до 1,6006 при уменьшении длины волны монохроматич. излучения от 644 до 436 *мμ*. Константы λ_0 и *A*, равные соответственно 1730 A и $1,3 \cdot 10^6$, определены графич. методом. М. Луферова

49351. **Молярные постоянные Керра, дипольные моменты и времена релаксации метил- и этилмалеатов, фумаратов, этилформиата, диэтилоксалата, этил- и пропилазодиформатов. Ле-Февр, Ле-Февр, О** (The molar Kerr constants, dipole moments, and relaxation times of methyl and ethyl maleates and fumarates, ethyl formate, diethyl oxalate, and of ethyl and propyl azodiformates. Le Fèvre Catherine G., Le Fèvre R. J. W., Oh W. T.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 3, 218—226 (англ.)

Методом разб. р-ров при экстраполировании к бесконечному разбавлению определены мол. постоянные Керра $\infty({}_mK_2)$, дипольные моменты μ и времена релаксации τ этилформиата (I), диэтилоксалата (II), диметилфумарата (III), диметилмалеата (IV), диэтилфумарата (V), диэтилмалеата (VI), диэтилазодиформиата (VII) и ди-*н*-пропилазодиформиата (VIII). Измерения проводились в р-ре CCl_4 при 25°. Найдено: μ (*bD*): $2,0_1$; $2,4_1$; $2,2_5$; $2,4_8$; $2,4_0$; $2,5_9$; $2,5_8$; $2,7_7$ для I — VIII соответственно; $\tau \cdot 10^{12}$ (сек.): 8,5; 4,8; 13; 15; 9,0; 17 для III — VIII соответственно; $\infty({}_mK_2) \cdot 10^{12}$: 54,6; 45,4; 67,6; 66,5; 31,5; −41,9; $-44,5_5$ для I — III и V — VIII соответственно. Различие в структуре малеатов и фумаратов (у первых *цис*-изомеры, у вторых *транс*-изомеры) сказывается лишь на значениях константы Керра. По значениям для I $\infty({}_mK_2)$, μ, а также рефракции и степени деполяризации рассеянного света в жидкости, в предположении об изотропии поляризуемости связи CH ($b_{\parallel}^{CH} = b_{\perp}^{CH} = 0,0635 \cdot 10^{-23}$) найдены компоненты эллипсоида поляризуемости радикала $COOC_2H_5$ ($\cdot 10^{23}$): $b_1' = 0,700_5$; $b_2' = 0,691_5$; $b_3' = 0,447_5 \cdot b_2'$ Приближенно параллельна связи $H-COOC_2H_5$ в I, b_1' наклонена на 20—30° к направлению $C=O$. Используя значения b_1', b_2' и b_3' и анизотропные поляризуемости связей $C-C$, полученные авторами ранее для циклогексана ($\cdot 10^{23}$): $b_{\parallel}^{CC} = 0,098_6$; $b_{\perp}^{CC} = 0,027_4$, авторы находят, что значение $\infty({}_mK_2)$ для II соответствует структуре, при которой две группы $COOC_2H_5$ лежат в плоскости под углом ~95°. Колич. анализ результатов для III — IV не может быть проведен, пока неизвестны три значения анизотропной поляризуемости связи $C=C$; качественно результаты согласуются с наличием *цис*-изомеров у IV, VI и *транс*-изомеров у III, V. Для VII, VIII расчет конфигурации молекул не может

быть произведен ввиду полного отсутствия данных о поляризуемости связи N = N. Т. Бирштейн

49352. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Ni и Cu между 2,5—295° K. Пью, Колс, Арротт, Голдман (Magnetic susceptibility of dilute alloys of nickel in copper between 2.5° K and 295° K. Pugh E. Wm., Coles B. R., Arrott A., Goldman J. E.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 814—818 (англ.)

Измерена методом Гуи магнитная восприимчивость χ чистой Cu и сплавов Cu-Ni, содержащих 0,59, 1,16 и 2,48 ат.% Ni, в интервале 2,5—295° K. При комнатной т-ре все сплавы диамагнитны; абс. значение χ уменьшается с увеличением конц-ии Ni, что согласуется с литературными данными. Парамагнетизм при низких т-рах значительно менее выражен, чем считалось ранее, хотя сплав, содержащий 2,48 ат.% Ni, парамагнитен при т-рах $< 16°$ K. Результирующая χ представлена ур-нием $\chi = aT + b + c/T$.

Из резюме авторов

49353. Структура неупорядоченной фазы HCl. Хиберт, Хорниг (Structure of the disordered phase of HCl. Hiebert G. L., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1216—1217 (англ.)

Исследовались ИК-спектры р-ров HCl-DCl вблизи т-ры фазового перехода HCl 98,8° K (Natta G., Gazz. chim. ital., 1933, 63, 425; РЖХим, 1956, 24843; 1958, 35178). При переходе от низкотемпературной к высокотемпературной фазе в 3%-ном р-ре DCl в HCl полоса 1983 $см^{-1}$ DCl смещается до 2008 $см^{-1}$, а ширина ее изменяется от 10 $см^{-1}$ до 20 $см^{-1}$ при ширине щели 4 $см^{-1}$. В обоих случаях полосы бесструктурны. В спектрах р-ра 60% HCl и 40% DCl в высокотемпературной фазе максимум поглощения HCl находится при 2787 $см^{-1}$ (ширина полосы ~ 75 $см^{-1}$), а максимум поглощения DCl — при 2008 $см^{-1}$ (ширина ~ 31 $см^{-1}$). Авторы делают следующие выводы: полосы DCl не связаны с вращением; по полученным данным невозможно сделать определенных выводов об ориентации пар и геометрии цепей; расстояние Cl — Cl увеличивается от 3,79 в упорядоченной фазе до 3,99 в беспорядочной; и, наконец, если уширение полосы обусловлено хаотич. распределением Cl — H ... Cl, то изменение расстояний порядка 0,04 A. А. Алмазов

49354. Внутримолекулярная водородная связь с ароматическим кольцом. Трайфан, Уэйнман, Кун (Intramolecular aromatic ringhydrogen bonding. Trifan Daniel S., Weinmann J. L., Kuhn Lester P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6566—6567 (англ.)

С помощью ИК-спектров показано, что возможна внутримолекулярная водородная связь (ВС) OH-группы с π-электронной системой ароматич. кольца. В ИК-спектре α-оксиэтилферроцена (I) в CCl_4 частота 3617 $см^{-1}$ соответствует части молекулы со свободным OH, частота 3574 $см^{-1}$ — молекулам со связанным HO, последняя линия зависит от т-ры; $\Delta\nu$ 43 $см^{-1}$; в спектре β-фенилэтанола соответственно частоты 3630 и 3601 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ 29 $см^{-1}$; в спектре 1,2-ди-(α-оксиэтил)-ферроцена (II) 3457 $см^{-1}$ (OH, связанный ВС с другой OH-группой), 3588 $см^{-1}$ (OH, связанный ВС с π-электронной системой кольца). Приведены возможные пространственные ф-лы I и II, допускающие ВС с кольцом. Отмечено, что для 1,1'-ди-(α-оксиэтил)-ферроцена с ВС между OH-группами по пространственным соображениям невозможна ВС OH — кольцо, чем и объясняется наличие частоты 3621 $см^{-1}$ (свободный OH) в его спектре. Обнаружена ВС между ферроценом и *н*-C_4H_9OH (ИК-спектр 0,1 *M* р-ра в CCl_4: 3597 $см^{-1}$). Сравнением $\Delta\nu$ показано, что π-электронная система ферроцена образует более прочную ВС, чем система бензольного кольца. Отмечено, что в ИК-спектре α-фениэлтанола наблюдается только частота свободной OH-группы (3617 $см^{-1}$) и сделана попытка объяснить это меньшей подвижностью π-электронной системы C_6H_6-кольца. Н. Волькенау

49355 К. Строение молекулы и внутреннее вращение. Мидзусима С. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 263 стр., илл., 12 р. 90 к.

49356 Д. Исследование спектров поглощения кристаллов солей плутония. Леонтович А. М. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Физ. ин-т АН СССР, М., 1958

См. также: Структура молекул: неорганич. 49378; органич. 50182, 50184, 50185, 50187, 50188; по рентген. данным 49367, 49368, 49370, 49372, 49377, 49380—49382, 49386, 49387. Спектры 49514, 52499. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 49452. Магнитные св-ва 49455, 49456, 49652, 49832. Реакц. способность 49798, 49831. Межмол. взаимодействие и водородная связь 49529

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

49357. Тетраэдрический атом углерода и структура алмаза. Раман (The tetrahedral carbon atom and the structure of diamond. Raman C. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 391—398 (англ.)

По мнению автора, диамагнетизм атома C обусловлен тетраэдрич. расположением индивидуальных угловых моментов вращения квартета электронов, а не внутренним спариванием этих электронов. Это обусловливает отсутствие хим. инертности C. Автор считает, что 4 угловых момента электронов (и связанные с ними магнитные моменты), представляющие собой векторы, могут быть направлены все одновременно либо внутрь атома, либо от него ‖ высотам тетраэдра. В связи с этим атом C может находиться в двух состояниях, обозначаемых α и β соответственно. Отсюда, кристаллы алмаза, представляющие собой две взаимопроникающие решетки атомов C, могут относиться к одному из следующих типов: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$. Автор считает, что отсутствие или наличие поглощения света алмазами в ИК- (~ 8 μ) и в близкой УФ-областях зависит от того, относятся ли кристаллы к типам $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ или $\alpha\beta$, $\beta\alpha$; это связывается с наличием истинной октаэдрич. или тетраэдрич. симметрии соответственно. Отмечается, что встречающиеся в природе алмазы чаще относятся к типам $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$, что не вытекает из предложенных соображений. Автор делает некоторые критич. замечания по поводу теории гибридизации орбит. С его точки зрения, при рассмотрении 4-валентного C необходимо учитывать взаимные влияния электронов и их взаимодействие с ядром, а также учитывать спин электронов. Отмечается необоснованность выбора теорией из множества возможных гибридных орбит sp^3 именно той, которая соответствует тетраэдрич. ориентации валентностей. Автор подчеркивает, что способность давать тетраэдрич. конфигурацию является характерным свойством самого атома C и не обусловливается образованием тех или иных связей. П. Зоркий

49358. Рентгенографический анализ при исследовании минералов. Мукхерджи (X-ray analysis in mineral development. Mukherjee B.), Indian Mining J., 1957, 5, № 10, 22—27, 34 (англ.)

Описаны основные принципы рентгеновского метода порошка, применяемого при определении минералогич. состава пород, а также способы точного определения

параметров решетки минералов. Дан краткий обзор работ, проводимых в Рентгеновской минералогич. лаборатории Геологич. службы Индии. Э. Гилинская

49359. **Развитие рентгеновской дифрактометрии.** **Фонт** (Evolution de la diffractométrie par rayons X. Fontes A.), Instrum. et labs, 1957, № 1, 5—11 (франц., англ.)

Обзор достижений в области усовершенствования аппаратуры и методики рентгенографии и рентгеновской спектроскопии. П. Зоркий

49360. **Влияние дисперсии и геометрических факторов интенсивности на профиль линии рентгеновских лучей при обратном отражении. Ланг** (Effect of dispersion and geometric intensity factors on X-ray back-reflection line profiles. Lang A. R.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 5, 485—488 (англ.)

Рассчитаны условия обратного отражения рентгеновских лучей в зависимости от относительного распределения длин векторов обратной кристаллич. решетки и распределения длин волн в пучке лучей. Рассмотрен частный случай неразрешенного дублета Cu-K_{α}, и вычислена величина смещения отраженного пучка с возрастанием угла 2θ. Предлагается метод исключения погрешности путем графич. нанесения наблюденных интенсивностей как функции sin θ. Я. Дорфман

49361. **Дифракционные и интерференционные явления в электронной оптике. Френелевская дифракция, интерференция по Юнгу, бипризма Френеля. Фаже, Фер. Замечания. де-Бройль** (Franges de diffraction et d'interférences en optique électronique: diffraction de Fresnel, trous d'Young, biprisme de Fresnel. Faget Jean, Fert Charles Remarques. De Broglie M. Louis, C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 25, 2028—2029 (франц.)

49362. **Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения кобальта в гранецентрированной кубической решетке и в гексагональной решетке с плотнейшей упаковкой. Савада, Цуцуми, Хаясэ** (Fine structures of X-ray absorption spectra of cobalt in the face centered cubic lattice and close-packed hexagonal lattice. Sawada Masao, Tsutsumi Kenjiro, Hayase Akira), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 6, 628—636 (англ.)

На спектрографе с изогнутым по радиусу 20 *см* кристаллом кварца (второй порядок отражения от (100)) и спектрометре типа Норелко с плоским кристаллом LiF исследовались *K*-края поглощения Co в двух его модификациях: β (куб.) и α (гексагон). Описан способ получения чистых α- и β-Co и метод их идентификации с помощью дебаеграмм. Крониговская тонкая структура *K*-спектров поглощения Co в обоих модификациях оказалась идентичной (одинаковая величина отдельных флуктуаций и одно и то же расстояние их от главного края). Авторы объясняют это тем, что атомы Co в обеих модификациях имеют одинаковое ближайшее окружение (к. ч. и межатомные расстояния). Р. Баринский

49363. **Фазовый анализ системы титан — кислород. Андерссон, Коллен, Кёйленстирна, Магнели** (Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. Andersson Sten, Collén Bengt, Kuylenstierna Ulf, Magnéli Arne), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1641—1652 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка) исследована система Ti — O. Образцы приготовлялись закалкой после предварительного прокаливания при различных т-рах. В фазах TiO_{0+x} и $TiO_{0,5=x}$ атомы располагаются в октаэдрич. пустотах гексагон. плотнейшей упаковки атомов Ti, вероятно, заполняя их через слой в Ti_2O. Образцы состава $TiO_{0,64}$ — $TiO_{1,26}$, полученные прокаливанием в электрич. дуге, имели дефектную структуру типа NaCl. После прокаливания при 800° в этой же области найдены: окисел вероятного состава $TiO_{0,65}$, низкотемпературная модификация TiO, TiO типа NaCl (узкая область гомогенности, состав близок к $TiO_{1,20}$). При более высоком содержании O_2 найдены фазы $TiO_{1,49}$ — $TiO_{1,51}$ (тип корунда), Ti_3O_5, Ti_nO_{n-1} ($n = 4$—10) и TiO_2. Для Ti_3O_5 *a* 9,757, *b* 3,802, *c* 9,452, β 93,11°, $Z = 4$. Для Ti_5O_9 *a* 5,569, *b* 7,120, *c* 8,865 *A*, α 97,55°; β 12,34°, γ 108,50°; $Z = 2$ (для обеих фаз получены монокристаллы). Л. Ковба

49364. **Идентификация окислов титана по рентгенограммам порошка. Андерссон, Коллен, Крусе, Кёйленстирна, Магнели, Пестмалис, Осбринк** (Identification of titanium oxides by X-ray powder patterns. Andersson Sten, Collén Bengt, Kruuse Georg, Kuylenstierna Ulf, Magnéli Arne, Pestmalis Herbert, Åsbrink Stig), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1653—1657 (англ.)

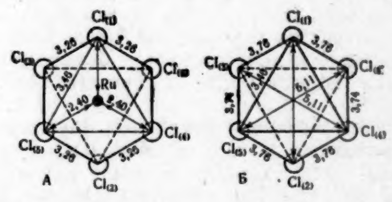
Приведены значения *I* и $\sin^2\theta$ для окислов титана, найденных при изучении системы Ti — O (см. пред. реф.) Л. Ковба

49365. **Структура и устойчивость трисульфида титана. Жаннен, Бенар** (Structure et stabilité du trisulfure de titane. Jeannin Yves, Bénard Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 4, 614—617 (франц.)

Рентгенографически (методы порошка, Лауэ, вращения и Вейссенберга) изучены кристаллы TiS_3 (I) и TiS_2 (точнее $TiS_{1,97}$) (II), полученные нагреванием смеси Ti и S при высокой т-ре. При 650° образуются черные кристаллы I, при ~550° — золотистые гексагон. кристаллы II. Параметры решетки: I монокл. *a* 4,97, *b* 3,42, *c* 8,78 A, β 97°10′, ρ(эксп.) 3,20, $Z = 2$; II гексагон, *a* 3,400, *c* 5,699. Данные, полученные для I, хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами (РЖХим, 1957, 53742), за исключением того, что величина *c* здесь меньше в 2 раза. Изучена также температурная зависимость устойчивости фаз системы TiS_{2+x}. По мнению авторов, неудача ранее предпринятой попытки получить I (РЖХим, 1955, 31084) объясняется тем, что использовавшаяся в этой работе т-ра выходит за пределы устойчивости I. П. Зоркий

49366. **Кристаллическая структура трихлорида рутения. Строганов Е. В., Овчинников К. В.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 152—157 (рез. англ.)

Рентгенографически (методы Лауэ, качания и Вейссенберга, λCu) изучены кристаллы черной нерастворимой в воде модификации $RuCl_3$, полученные хлорированием металлич. Ru при ~750°. Параметры гексагон. ячейки: *a* 5,96, *c* 17,2 kX, ρ(выч.) 3,90, $Z = 6$,



ф. гр. $C3_112$ или $C3_212$. Структурный анализ производился построением проекций и разрезов функции Паттерсона. Ионы Ru^{3+} располагаются в двух позициях 3(*b*), ионы Cl^- — в трех позициях 6(*c*). Ионы Cl^- образуют несколько искаженную плотную куб. упаковку. Ионы Ru^{3+} заполняют октаэдрич. пустоты по корундовому мотиву, причем слои октаэдров, заселенные ионами Ru^{3+} (на рис. А), чередуются со слоями совершенно не заселенными ими (на рис. Б). Радиус

Ru^{3+}, определенный из данной структуры, равен 0,67 kX. Показано, что данная модификация $RuCl_3$ изоструктурна нерастворимой в воде модификации $CrCl_3$ (Wooster N., Z. Kristallogr., 1930, **74**, 363). П. Зоркий

49367. Кристаллическая и молекулярная структура B_2F_4. Трефонас, Липском (Crystal and molecular structure of diboron tetrafluoride, B_2F_4. Trefonas Louis, Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 54—55 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (рентгенгониометрич. развертки, λ Mo) монокристаллов B_2F_4 при —120°. Параметры монокл. решетки: *a* 5,48, *b* 6,53, *c* 4,83 A, β 102,5°, ф. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$. Построены проекции Паттерсона и трехмерный ряд электронной плотности. Молекула B_2F_4 плоская, центросимметричная, с расстояниями B — B 1,67 ± 0,04₅, B — F 1,32 ± ± 0,03₅ A, угол F — B — F 120° ± 2,5°. Наименьшее межмолекулярное расстояние F...F 3,27 A. Отмечено укорочение связи B — B по сравнению с B_2Cl_4 (1,75 A). М. Дяткина

49368. Кристаллическая и молекулярная структура B_9H_{15}. Диккерсон, Унтли, Хауэлл, Липском (Crystal and molecular structure of B_9H_{15}. Dickerson Richard E., Wheatley Peter J., Howell Peter A., Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 200—209 (англ.)

Химическая и структурная ф-лы соединения определены рентгенографич. методом. B_9H_{15} (т. пл. —20°) — монокл. кристаллы: *a* 11,80, *b* 6,94, *c* 11,25 A, β 109° 09′, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Грубая модель структуры (приблизительные положения атомов B) устанавливалась с помощью трехмерных синтезов Паттерсона и метода проб. Окончательные координаты атомов находились методом наименьших квадратов (МНК; 6 циклов). Положения атомов H определялись по трехмерным разностным синтезам Фурье и уточнялись МНК (9 циклов). Скелет атомов B представляет собой неполный икосаэдр с тремя отсутствующими вершинами. Положения атомов H показаны на схеме. Средние стандартные отклонения в определении расстояний: B — B ± 0,023 A, B — H ± 0,105 A. Расстояния B — B в молекуле 1,73—1,95 A; (B — H) (ср.) 1,15 A, (B — H) (ср.) 1,36 A (мостиковая связь). Упаковка молекул в слои сходна с упаковкой в кристаллах $B_{10}H_{14}$ (Kasper и др., Acta crystallogr., 1950, 3, 436). Молекула имеет 6 ближайших соседей на расстоянии 3,00 A. При структурных расчетах использовалась быстродействующая электронная машина UNIVAC Scientific 1103. Т. Хоцянова

49369. Связи металл — металла в двуокисях некоторых переходных металлов. Мариндер, Магнели (Metal-metal bonding in some transition metal dioxides. Marinder Bendt-Olov, Magnéli Arne), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 10, 1635—1640 (англ.)

Отмечается, что короткие расстояния M — M, найденные в окислах типа рутила в системах (Ti, V)O_2, (V, Mo)O_2, (Re, V)O_2 и (Re, Mo, V)O_2, указывают на наличие связи между атомами металла, осуществляемой за счет электронов, не участвующих в образовании связи M — O. Расстояние M — M зависит от числа электронов, приходящихся на одну связь M — M. Аналогичные связи имеются в двуокисях типа MoO_2(MoO_2, WO_2, TcO_2, ReO_2) и ромбич. ReO_2, а также в некоторых комплексных ионах, содержащих переходные металлы с валентностью ниже максимальной ($W_2Cl_9^{3-}$, $Mo_6Cl_8^{4+}$, $Nb_6Cl_{12}^{2+}$, $Ta_6Br_{12}^{2+}$ и $Ta_6Cl_{12}^{2+}$). Л. Ковба

49370. Рентгенографическое исследование пиросульфатов щелочных элементов. Михайленко Н. Е., Спицын В. И., Симанов Ю. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2520—2525

Проведено рентгенографич. исследование поликристаллов пиросульфатов Li, Na, K, Rb и Cs, полученных быстрым сплавлением M_2SO_4 и SO_3 и при длительном нагревании. Показано, что для Li в обоих случаях получаются одинаковые продукты. В случае других металлов рентгенограммы «обычных» и «быстро сплавленных» пиросульфитов, несмотря на ряд общих линий, отличаются как по расположению линий, так и по их интенсивностям. По-видимому, пиросульфаты Na, K, Rb и Cs, приготовленные быстрым сплавлением, представляют собой в значительной степени мол. соединения типа $M_2SO_4 \cdot SO_3$. При длительном нагревании они превращаются в обычные пиросульфаты $M_2S_2O_7$. Е. Шугам

49371. Кристаллические промежуточные продукты при гидролитическом расщеплении полиметафосфата кальция. Браун, Лер, Смит, Браун, Фрейжер (Crystalline intermediates in the hydrolytic degradation of calcium polymetaphosphate. Brown Earl H., Lehr James R., Smith James P., Brown Walter E., Frazier Alva W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1669—1670 (англ.)

При действии воды на полиметафосфат кальция, получаемый нагреванием $Ca(PO_3)_2$, образуется не смешивающаяся с водой жидкость, содержащая 30—60% $[Ca(PO_3)_2]_n$. Полимер при стоянии переходит в гель, а затем в промежуточный продукт (I), кристаллизующийся в виде бесцветных сферолитов с показателями преломления n_p 1,527—1,535, n_m 1,535—1,537, n_g 1,552—1,5557 и эмпирич. ф-лой $Ca_{1,4-1,5}H_{1,2-1}P_2O_3 \cdot 2H_2O$. Оставленный в маточном р-ре I переходит в кристаллич. ортофосфат. При стоянии в воде I превращается в промежуточный продукт (II), кристаллизующийся в виде бесцветных трикл. призм состава $Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$. Параметры решетки: *a* 6,70, *b* 7,38, *c* 8,31 A, α 85°27′, β 102°48′ и γ 107°23′, ρ(эксп.) 2,46, ρ(выч.) 2,51, $Z = 2$. Оптич. свойства: n_p 1,540, n_m 1,549, n_g 1,568; приведены значения *d* и *I* линий порошкограмм I и II. О. Ин.

49372. Кристаллическая структура фосфористой кислоты. Фурберг, Ланмарк (The crystal structure of phosphorous acid. Furberg Sven, Landmark Per), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 9, 1505—1511 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры H_3PO_3. Соединение получено гидролизом PCl_3 и перекристаллизовано из спирта. Кристаллы ромбические с параметрами решетки *a* 7,27, *b* 12,06, *c* 6,85 A, ρ(изм.) 1,806, $Z = 8$, ф. гр. $Pna2_1$. Съемки проведены методами колебаний и Вейссенберга (λ Cu-

K_α). По проекциям Паттерсона и Фурье и разностным синтезам электронной плотности на плоскости (100) и (001) определены координаты всех атомов. Подтверждено ранее предполагавшееся строение молекулы. У атома Р найдены 2 длинные связи с «гидроксильными» атомами О и 1 короткая связь со «свободным» атомом О. В кристалле обнаружена система водородных связей (по 2 связи на каждую молекулу). «Свободный» атом О участвует в двух связях, а «гидроксильные» атомы О — в одной связи каждый. Структура сопоставляется со структурой H_3PO_4 (РЖХим, 1957, 173), где связи Р—О длиннее и валентные углы ближе к тетраэдрич. углам. Л. Школьникова

49373. **Ванадат уранила и калия KUO_2VO_4. Абеледо, Беньякар, Поляк** (Potassium uranyl vanadate, KUO_2VO_4. Abeledo María J. de, Benyacar María R. de, Poliak Roberto), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 452—453 (англ.)

Синтетический безводн. карнотит получен сплавлением смеси ураната NH_4 с ванадатом К. Кристаллы монокл., призматич., габитус-ромбоидальные пластинки по {100}. Толщина пластинок (измерена под микроскопом) 25—70 μ. Спайность совершенная по {100}. Кристаллы исследованы электронографически (b 8,45, c 10,43, ϱ(рент.) 5,02) и рентгенографически (метод вращения). Оптич. свойства: n_g 2,10, n_m 1,98, n_p 1,71; ориентация индикатриссы: $Z = b$, угол X и ⊥ к пластинке ~3°, угол оптич. осей (—) 49°. Приведены значения d и I линий порошкограммы. Э. Гилинская

49374. **Структурное исследование термического превращения серпентиновых минералов в форстерит. Бриндли, Зусман** (A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite. Brindley G. W., Zussman J.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7-8, 461—474 (англ.)

Исследовались 8 образцов серпентинов, изученных ранее авторами (РЖХим, 1958, 42364) электронномикроскопич., рентгенографич. и электронографич. методами. На основании полученных рентгенограмм от порошка и монокристаллов при т-рах 500, 550, 575, 600, 625, 650, 700, 750 и 800° описаны ориентировочные соотношения серпентинов и форстерита и предложена схематич. диаграмма превращения. Р. Хмельницкий

49375. Определение **отражения (060) в глинистых минералах с помощью рентгеновского дифрактометра с Г.— М.-счетчиком. Рич** (Determination of (060) reflections of clay minerals by means of counter type X-ray diffraction instruments. Rich C. I.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7-8, 569—570 (англ.)

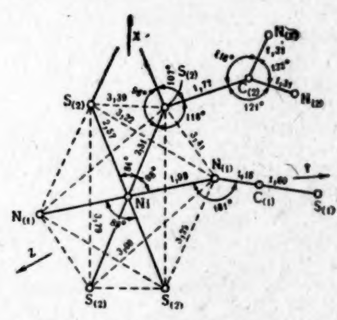
Описана методика и аппаратура, позволяющая быстро определять диоктаэдрич. и триоктаэдрич. глинистые минералы. Р. Хмельницкий

49376. Исследование **кристаллов триэтилендиаминовых комплексов металлов. III. Определение абсолютной конфигурации оптически активного комплексного иона [Co Fr$_3$]$^{3+}$ с помощью рентгеновских лучей. Сайто, Накацу, Сиро, Куроя** (Studies on crystals of metallic tris-ethylenediamine complexes. III. The determination of the absolute configuration of optically active complex ion $[Co\ en_3]^{3+}$, by means of X-rays. Saito Yoshihiko, Nakatsu Kazumi, Shiro Motoo, Kuroya Hisao), Bull. Chem. Soc. Japan., 1957, 30, № 7, 795—798 (англ.)

Подробное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 46125). С использованием аномального рассеяния атомов Co (λ Cu-Kα) рентгенографически (методы колебания и Лауэ) определена абс. конфигурация иона $[Co(En)_3]^{3+}$ в кристаллах $2[Co(En)_3]Cl_3 \cdot NaCl \cdot 6H_2O$, принципиальное строение которых описано ранее (сообщение II, РЖХим, 1958, 3641). Установлено, что изображение, представленное ранее (РЖХим, 1956, 46125), соответствует правовращающей форме. Этот результат был подтвержден построением функции $P_s(u)$. Учет аномального рассеяния при использовании метода Лауэ (РЖХим, 1956, 204) затруднялся тем, что при длительной экспозиции, необходимой для получения хороших лауэграмм, кристаллы разлагались. Тем не менее и в этом случае получены результаты, подтверждающие сделанный вывод. Отмечается, что наилучшее измерение неравенства величин $I(hkl)$ и $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ может быть достигнуто применением двух Г.—М.-счетчиков, одновременно фиксирующих оба эти рефлекса. П. Зоркий

49377. **Структура диродандитиомочевина — никеля. Нарделли, Брайбанти, Фава** (La struttura del solfocianato di (di)tiourea-nichelio (II). Nardelli Mario, Braibanti Antonio, Fava Giovanna), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 11, 1209—1225 (итал.)

Проведено полное рентгенографич. исследование соединения $Ni[SC(NH_2)_2]_2(NCS)_2$ (I), принадлежащего к изоморфной серии $M^{2+}[SC(NH_2)_2]_2(NCS)_2$, где M^{2+} — Mn, Co, Ni, Cd (РЖХим, 1958, 38711). I образует трикл. кристаллы: a 3,79, b 7,57, c 10,04A, α 92,7°, β 97,8°, γ 104,2°, $Z = 1$, ф. гр. $P\bar{1}$. Симметрия молекулы в кристалле — $\bar{1}$. y-, z-Координаты атомов определены из



проекции ϱ (100) и уточнены построением разностного ряда и методом наименьших квадратов; x-координаты найдены из обобщенной проекции P_1 (y, z) и уточнены с помощью разностного ряда. Атом Ni расположен в центре заметно искаженного октаэдра (см. рис.), в вершинах которого находятся 4 атома $S_{(2)}$ четырех молекул тиомочевины и 2 атома $N_{(1)}$ групп NSC. Октаэдры сочленяются по общему ребру (два атома S) в цепь, вытянутую ∥ [100]. Расстояние Ni—$N_{(1)}$ близко к сумме ковалентных радиусов (1,95 A); расстояние Ni—$S_{(2)}$ сходно с найденным в тетратиомочевинаникелохлориде (2,45A) (РЖХим, 1957, 40404) и заметно превышает сумму ковалентных радиусов (2,25A). Группа NSC — линейная. Молекула тиомочевины практически плоская. Расстояние $S_{(2)}$—$C_{(2)}$ (1,77A) заметно увеличено по сравнению с длиной связи S—C в тиомочевине (1,64A) и некоторых ее производных, но может быть объяснено, если принять резонансные формы с отрицательным зарядом на S. Миним. межмолекулярное расстояние S...S 3,43A согласуется с найденным в аналогичных структурах (Жданов Г. С., Звонкова З. В., Structure Reports, 1950, 15, 291). Т. Хоцянова

49378. **Кристаллографические свойства солей сульфаминовой кислоты. Сообщение II. Соли кадмия, меди, кобальта и цинка. Перальдо-Бичелли, Ла-Веккья** (Proprietà cristallografiche di sali dell' acido solfammico. Nota II. Sali di cadmio, di rame, di cobalto e di zinco. Peraldo Bicelli Luisa, La Vecchia, Aurelio), Ann. chimica, 1957, 47, № 4, 370—375 (итал.)

Соединение $Cd(NH_2SO_3)_2$ образует тетрагон. кристаллы: a 6,94, c 13,53 A, $Z = 4$, ϱ(изм.) 3,07, ф. гр.

$P4_2/n$. $Cu(NH_2SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — монокл. кристаллы (вытянутые вдоль оси b): a 7,00, b 8,08, c 7,11 A, β 112°, $Z = 2$, ϱ(изм.) 2,58, возможные ф. гр. $C2$, Cm, $C2/m$. $Co(NH_2SO_3)_2 \cdot 3H_2O$ — ромбич. кристаллы (вытянутые вдоль оси b): a 4,87, b 4,15, c 12,12A, $Z = 1$, ϱ(изм.) 2,07, возможные ф. гр. $Pmc2_1$, $P2cm$, $Pmcm$. $Zn(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — ромбич. кристаллы (вытянутые вдоль оси b): a 6,11, b 5,26, c 15,32 A, $Z = 2$, ϱ(изм.) 2,20, возможные ф. гр. $Pmc2_1$, $P2cm$, $Pmcm$. Соли с катионами, обладающими большим ионным радиусом (K, Ag, Pb, Cd), не обладают резко выраженной тенденцией к гидратации. В этих структурах катионы, а также молекулы H_2O размещаются в пустотах между крупными анионами, причем H_2O оказывается слабо связанной. В гидратированных солях с катионами малого радиуса (Cu, Co, Zn) молекулы H_2O координируются вокруг катионов и их связь определяется ионно-дипольным взаимодействием. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 45733. Л. Хоцянова

49379. Комплексные соединения хлоридов двухвалентных металлов с тиоацетамидом. Нарделли, Кьеричи (Complessi fra cloruri di metalli bivalenti e tioacetamide. Nardelli Mario, Chierici Ines), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1478—1483 (итал.)

Получены и рентгенографически исследованы (методы вращения и Вейссенберга, λCu) соединения $M(SCNH_2CH_3)_2Cl_2$, где M — Fe (I), Co (II), Zn (III), Cd (IV), и $M(SCNH_2CH_3)_4Cl_2$, где M — Ni (V) и Cd (VI). Все исследованные соединения образуют трикл. кристаллы. Соединения I — III изоструктурны. Параметры решетки: III a 7,22, b 7,67, c 10,67 A, α 78,6°, β 85,1°, γ 64,3°, ϱ 1,81, $Z = 2$; IV 3,934, 9,82, 13,60 A, 83,4°, 88,4°, 81,5°, 2,11, 2; VI 7,78, 8,12, 8,45 A, 79,8°, 62,5°, 88,4°, 1,81, 1. Предполагается, что расположение лигандов вокруг атома M в I—IV тетраэдрич., а в V—VI — октаэдрическое. Э. Гилинская

49380. Структура кристаллов хлоргидрата диглицина, $2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl$. Хан, Бургер (The crystal structure of diglycine hydrochloride, $2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl$. Hahn Theodor, Buerger M. J.), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5-6, 419—453 (англ.; рез. нем.)

С целью выяснения возможности применения 3-мерной функции минимализации и детального изучения структуры рентгенографически исследованы кристаллы $2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl$. В-во получено по ранее описанной методике (Frost W. S., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1286). Параметры решетки, определенные процессионным методом (λMo-K_α): a 8,15, b 18,03, c 5,34 A, ϱ(эксп.) 1,581, ϱ(выч.) 1,579, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Кристаллы изоструктурны $2(C_2H_5O_2N) \cdot HBr$ (РЖХим, 1958, 7018). Интенсивности измерялись с помощью дифрактометра с Г.— М.-счетчиком (эквинаклонная схема, λCu-K_α) и приводились к абс. шкале по методу Вильсона. Поглощение не учитывалось (маленький кристалл, по форме близкий к цилиндрич.). Для некоторых сильных рефлексов вводилась поправка на экстинкцию. Расчеты производились с помощью электронных счетных машин. Выполнен 3-мерный синтез $P(uvw)$ и проведена его минимализация. Разобрана теория минимализации в трех измерениях, в частности в приложении к ф. гр. $P2_12_12_1$. Уточнение структуры производилось с помощью проекций электронной плотности, разностных рядов и методом наименьших квадратов. С использованием данных разностных синтезов, геометрич. и хим. соображений найдены положения атомов H. Фактор достоверности при учете индивидуальных для каждого сорта атомов констант температурных факторов B и положений атомов H R_{hkl} 10,4%. Полученные величины B указывают на сильную анизотропию колебаний отдельных атомов, в частности Cl. Две молекулы глицина, входящие в формульную единицу, неодинаковы (на рис. I, II), что объяснено различием в образующихся водородных и ван-дер-ваальсовых связях. Карбоксильные группы и атомы α-C в обеих молекулах лежат в плоскости. Связь C—C на 12% двойная, связи $C_{(1)}—O_{(1)}$, $C_{(1)}—O_{(2)}$, $C_{(3)}—O_{(4)}$ и $C_{(3)}—O_{(3)}$ — на 20—25, 75—80, 40 и 60% соответственно. По мнению авторов, карбоксильная группа с атомом $C_{(3)}$, в отличие от группы с атомом $C_{(1)}$, представляет собой ион. 4 атома H, связанные с α-C, дают связи C—H 1,09 A и тетраэдрич. валентные углы, один атом H находится на расстоянии 0,97 от $O_{(1)}$, причем $\angle C_{(1)}—O_{(1)}—H$ 109,5°, 6 остальных атомов H образуют связи N—H, равные 1,01 A, и тетраэдрич. углы. Дается детальное описание взаимного расположения молекул в кристалле и образующихся водородных связей. Величины межмолекулярных контактов близки к обычным. Авторы считают, что ошибка в определении межатомных расстояний составляет в среднем 0,01 A и не превышает 0,03, ошибка в определении валентных углов ~ 2/3°. П. Зоркий

49381. Кристаллическая и молекулярная структура β-арабинозы. Фурберг, Хурвик (The crystal and molecular structure of β-arabinose. Furberg Sven, Hordvik Asbjørn), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1594—1598 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование β-d-(—)-арабинозы $C_5H_{10}O_5$ (методы колебаний и Вейссенберга, λCu-K_α). Перекристаллизацией из спирта получены игольчатые кристаллы, вытянутые вдоль оси c. Кристаллы ромбические с параметрами решетки: a 6,50, b 19,41, c 4,83 A (±0,5%), ϱ(изм.) 1,627, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Данные о параметрах решетки и ф. гр. совпадают с данными Кокса (Cox E. G., J. Chem. Soc., 1931, 2313). Ориентировка 6-членного кольца получена из проекции Паттерсона (001). Для определения знаков структурных амплитуд применялись ранее описанные методы (Sayre D. M., Acta crystallogr., 1952, 5, 60; Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 1952, 5, 68). Координаты атомов получены из проекций и разностных синтезов электронной плотности. Приводятся координаты атомов C и O. Межатомные расстояния: C—C 1,48—1,59, C—O 1,38—1,46. Мол. структура дана на рис. Кольцо имеет форму изогнутого «кресла». Структура молекулы $1a2e3e4a$ (a — аксиальная связь, e — экваториальная связь, 1, 2, 3, 4 — номера соответствующих атомов C и O). Молекула имеет *цис*-конфигурацию у атомов $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$, что соответствует данным хим. исследования (Bøeseken, J. Advances Carbo-

hydr. Chem., 1949, 4, 189). Связь $C_{(1)}$—$O_{(1)}$ короче других и вероятно имеет частично двоесвязный характер, как это найдено для α-глюкозы и α-рамнозы (McDonald T. R. R., Reevers C. A., Acta crystallogr., 1952, 5, 654; РЖХим, 1957, 53765). Молекулы соединены друг с другом системой водородных связей. Длина связи $O_{(4)}$...O больше 3 A, для остальных атомов O она меняется в пределах от 2,65 до 2,75 A. Л. Школьникова

49382. **О структуре индирубина и его монобромпроизводного. Эллер-Пандро** (Sur la structure de l'indirubine et de son dérivé monobromé. Eller-Pandraud Hélène von), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 787—790 (франц.)

Рентгенографически изучены кристаллы индирубина (I) и его монобромпроизводного (II), полученные сублимацией. Параметры ромбич. решетки: I *a* 4,74, *b* 11,95, *c* 20,70 A, ρ(эксп.) 1,49, ρ(выч.) 1,50, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$; II 4,68, 14,74, 19,53, 1,50, 1,46, 4, $P2_12_12_1$. Для определения структуры использовались проекции $P(u0w)$ и $\varrho(x0z)$ в сочетании с методом проб. Молекулы I и II построены так, что атомы O находятся в *транс*-положении. Кристаллы **I и II**, хотя и не изоструктурны, но близки по строению. Переход от структуры I к структуре II может быть осуществлен путем поворота всех молекул на 25° вокруг соответствующих двойных осей. Наклон молекул к плоскости $0yZ$ в обоих случаях ~ 45—50°. И в **I**, и во **II** между атомом O одной молекулы и атомом N другой образуется водородная связь, равная ~2,8—2,9 A. П. Зоркий

49383. **Предварительное исследование кристаллической структуры хлоргидрата пиперидина. Рера** (Étude préliminaire de la structure cristalline du chlorhydrate de pipéridine. Rérat Claude), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1065—1066 (франц.)

Кристаллы $C_5H_{11}N \cdot HCl$ ромбические. Параметры решетки: *a* 9,84, *b* 9,86, *c* 7,2 A, ρ 1,12, $Z = 4$, ф. гр. *Pcmb*. Построены (по данным вейссенбергограмм) проекции Паттерсона и электронной плотности на плоскости (001) и (010). Атомы Cl, N и один из атомов C расположены в плоскости симметрии *m*. Э. Гилинская

49384. **Ориентация систем из ароматических колец в эфире филлохлорина. Хоппе** (Die Orientierung des aromatischen Ringsystems in Phyllochlorinester. Hoppe W.), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5-6, 335—340 (нем.; рез. англ.)

Изучалась возможность с помощью диффузного рассеивания рентгеновских лучей обнаруживать в сложных в-вах группировки плоских конденсированных систем. Для этого исследовался эфир филлохлорина (производное хлорофилла) с параметрами: *a* 12,23, *b* 14,82, *c* 7,87, β 85°01′, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. С помощью распределения диффузионного рассеяния удалось найти ориентировку порфиринового кольца, но прямой связи диффузного рассеивания с трансформацией Фурье не установлено. Этот метод, по мнению авторов, не может быть использован для прямого определения фаз структурных амплитуд. В. Пахомов

49385. **Кристаллическая структура антраниловой кислоты при разных температурах Кришна-Мурти** (The crystal structure of anthranilic acid at different temperatures. Krishna Murti G. S. R.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 12, 611—618 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование поликристаллов трех модификаций антраниловой к-ты, описанных ранее (McCrone W. C. и др., Analyt. Chem., 1949, 21, 1016). Установлено, что при понижении т-ры до −180° в случае всех трех модификаций не происходит полиморфных превращений. Определены коэф. термич. расширения по трем осям. Для 1 модификации определена ф. гр. Q_h^{16} вместо принятых для нее ранее C_{2v}^9, или D_{2h}^{16}, или Q_h^5, для 2-й модификации — ф. гр. Q_h^{15} вместо Q_h^{11}, для 3-й модификации по дебаеграмме определены параметры монокл. решетки: *a* 15,55, *b* 12,04, *c* 6,62 A, β 97°17′, ф. гр. C_{2h}^3. Е. Шугам

49386. **Вращательные колебания жестких молекул трех типичных представителей класса бензольных производных. Тулинский, Уайт** (Rigid-body torsional vibrations in three typical members of a class of benzene derivatives. Tulinsky A., White J. G.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 7—14 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное (методы колебания, вращения и Вейссенберга, $\lambda Cu\text{-}K_\alpha$) исследование кристаллов 1,2-дихлортетраметилбензола (I), гексахлорбензола (II) и гексаметилбензола (III). Для изучения структуры II использовалось 133 рефлекса, что значительно больше, чем в ранее опубликованной работе (Lonsdale K., Proc. Roy. Soc., 1931, A133, 536). В случае III для структурного исследования использовались ранее полученные эксперим. данные (Brockway L. O., Robertson J. M., J. Chem. Soc., 1939, 1324). Параметры решетки: I монокл., *a* 8,16, *b* 3,38, *c* 16,95 A, β 116,4°, ρ(эксп.) 1,34, ρ(выч.) 1,360, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/c$; II монокл., 8,08, 3,87, 16,65, 117°, 2,03, 2,041, 2, $P2_1/c$. Наличие в I двух нецентросимметричных молекул в ячейке объяснено статистич. расположением молекул в трех различных положениях. Изучение структуры проводилось методом проб, а также построением проекций электронной плотности и разностных рядов. Факторы достоверности *R:* I 0,21, II 0,17, III 0,23. I и III почти изоструктурны. Полученные результаты указывают на наличие во всех исследовавшихся кристаллах, кроме обычных температурных колебаний атомов, вращательных колебаний молекул вокруг осей, проходящих через центры бензольных колец (БК) ⊥ их плоскости. Этим обстоятельством объяснены полученные ранее для бензольных производных данные по измерению диэлектрич. постоянных и теплоемкостей (White A. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 16; Kauzmann W., Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 12; Chihara H., Seki S., Nature, 1948, 162, 773; Seki S., Chihara H., Sci. Pap. Osaka Univ., 1949, 1, 1), а также статистич. расположение молекул в трех различных положениях для I. Расстояния C—C в БК всех изучавшихся кристаллов равны 1,39 A, расстояния $C_{БК}$ — заместитель; I 1,68, II 1,70, III 1,54. П. Зоркий

49387. **Структура каиновой кислоты, наиболее активного компонента *Digenea simplex* Ag. I. Молекулярная и кристаллическая структура дигидрата каината цинка. Ватасэ, Нитта** (The structure of kainic acid, the most active component of *Digenea simplex* Ag. I. The molecular and crystal structure of zinc kainate dihydrate. Watase Hideo, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 889—900 (англ.)

Рентгенографически изучены (метод Вейссенберга, $\lambda Cu\text{-}K_\alpha$) кристаллы водн. цинковой соли ($C_{10}H_{13}O_4NZn \cdot 2H_2O$) ранее описанной каиновой к-ты (РЖХим, 1957, 78273; РЖХимБх, 1956, 13054). Параметры ромбич. решетки: *a* 25,50, *b* 6,93, *c* 7,60 A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Для определения структуры использовался метод тяжелого атома, причем строились проекции $\varrho(x0z)$ и $\varrho(xy0)$; для первой из них учитывалось поглощение ($\mu = 27,2$ *см*$^{-1}$). Факторы достоверности $R(h0l)$ 0,156, $R(hk0)$ 0,146. Точность в определении межатомных расстояний ±0,04 A. Атомы Zn окружены четырьмя атомами O двух карбоксильных групп, атомом N и одним атомом $O_{(5)}$ воды, образующими октаэдр, где расстояния Zn — O меняются от 2,02 до 2,15 A, за исключением Zn — $O_{(4)}$ (2,81); расстояние Zn — N 2,21. Строение каиновой к-ты соответствует названию 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидин. Карбоксильная и ацетатная группы, связанные с атомами $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ соответственно, находятся в *транс*-

положении; последняя из них и изопропениловая группа, связанная с атомом $C_{(4)}$ — в *цис*-положении. Все атомы H двух молекул воды участвуют в образовании водородных связей между молекулами воды либо между водой и кислородом карбоксильных групп.

Величины водородных связей: $O_{(5)}$—H...$O_{(6)}$ 2,68 A, $O_{(5)}$—H...$O_{(2)}$ 2,81, O_6—H...$O_{(3)}$ 2,73, $O_{(6)}$—H...$O_{(4)}$ 2,74, где $O_{(6)}$ — атомы молекулы H_2O, не связанной с Zn. Имеется, кроме того, водородная связь N—H...$O_{(1)}$ 2,93. Структура построена из слоев ⊥ *a*, связанных лишь ван-дер-ваальсовыми силами, что объясняет спайность ‖ (100). Ближайшие расстояния между слоями: $C_{(10)}$—$C_{(6)}$ 3,86 A, $C_{(9)}$—$C_{(9)}$ 4,03, $C_{(9)}$—$C_{(6)}$ 4,06. П. Зоркий

49388. Использование дифракции электронов в магнитном анализе. Ямагути (Benutzung der Elektronenbeugung zur magnetischen Analyse. Yamaguchi Sh.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 1, 7—8 (нем.)

Описана методика проведения и обработки результатов магнетохим. анализа с помощью дифракции электронов, примененного к исследованию металлич. Ni. Отмечается, что предложенная методика проще, чем ранее описанный способ электронографич. исследования ферромагнитных в-в (König H., Naturwissenschaften, 1946, 33, 71). П. Зоркий

49389. Дифракция электронов при очень высоких напряжениях. Папулар (Diffraction électronique à très haute tension. Papoular Renaud), Cahiers phys., 1957, № 81, 202—216 (франц.)

Для изучения рассеяния электронов в тонких слоях в-ва при очень больших скоростях (до 1,2 *Мэв*) использован линейный ускоритель. 3 диафрагмы и магнитное поле составляли монохроматор. При 600 *кэв* получены дифракционные кольца от пленок Au (толщиной 10^{-4}—10^{-5} *см*), напыленного в вакууме на кристалл NaCl. Измерение колец дало длину волны ~12,7 X с точностью до 1%. Получены также снимки от слюды типов *N*, *L*, *P*. Оптимальные условия получения точечных электронограмм от слюды (типов *N* и *L*): напряжение 500—1000 *кэв*, толщина 0,5—0,8 μ. При 5 μ и 1 *Мэв* видно лишь центральное пятно и сильный фон. Электронограммы Кикучи (*P*-тип) представляют большое число пар прямых. Наблюдались также огибающие линии и полосы. Эти снимки не всегда воспроизводятся даже при оптимальных толщинах препарата. Приводится соотношение, которому должна удовлетворять толщина кристалла. Возникновение картин различного типа трактуется с точки зрения динамич. теории. Сделан вывод, что при напряжениях до 1000 *кэв* можно получить все типы электронограмм, причем характерным является большой контраст между центром и периферией снимка, а также значительный непрерывный фон, возникающий из-за увеличения неупругого рассеяния при возрастании толщины препарата. Л. Татаринова

49390. Неупругое рассеяние медленных нейтронов колебаниями решетки в алюминии. Картер, Палевский, Хьюз (Inelastic scattering of slow neutrons by lattice vibrations in aluminum. Carter R. S., Palevsky H., Hughes D. J.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1168—1174 (англ.)

Экспериментально исследовано неупругое рассеяние «холодных» нейтронов (H) на колебаниях решетки монокристалла Al, связанное с однофононными переходами. Выполнение законов сохранения энергии и импульса в элементарном акте рассеяния приводит к появлению резких максимумов в распределении по энергиям H, рассеянных с заданным значением импульса. Исследование положения этих максимумов при различных ориентациях монокристалла и углах рассеяния позволяет однозначно определить зависимость частоты колебаний кристаллич. решетки ω от волнового вектора **q**. Изучалось рассеяние почти монохроматич. H с длиной волны 4,7A, полученных фильтрацией через Be-фильтр. Ориентация кристалла выбиралась таким образом, чтобы получить поверхность рассеяния, т. е. поверхность, определяющую разрешенные значения энергии для рассеянных H, в плоскости, параллельной грани куб. ячейки. На основе полученных данных были определены зависимости ω(**q**) для направлений [100], [110], а также в направлении прямой, проведенной от центра ячейки к узлам зоны Бриллюэна. Полученные результаты согласуются с рентгенографич. данными (РЖФиз, 1957, 17021), а также с теоретич. зависимостью ω от **q** в Al, полученной при учете взаимодействия атомов в первых двух координационных сферах (РЖФиз, 1955, 13854). Подчеркнуты принципиальные преимущества нейтронографич. определения зависимости ω от **q** по сравнению с рентгенографич. методами. М. Кривоглаз

49391. Структура сферолитов, изученная методом избирательной электронографии и электронной микроскопии. Скотт (Structure of spherulites as revealed by selected-area electron diffraction and electron microscopy. Scott Robert G.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1089—1090 (англ.)

Указанными методами исследованы двумерные сферолиты в тонких пленках найлона 6—6. В изученном образце молекулы упакованы в плоские листки с водородными связями, ориентированными в плоскости пленки. Какого-либо преимущественного направления ориентации сферолитов не наблюдалось. Методом темнопольной электронной микроскопии удалось наблюдать рост и разветвление дискретных кристаллич. областей; с освещенным полем исследована морфология поверхности этих структур. Резюме автора

49392. Энергетические зоны в арсениде галлия. Каллавей (Energy bands in gallium arsenide. Callaway Joseph), J. Electronics, 1957, 2, № 4, 330—340 (англ.)

Форма энергетич. зон GaAs изучена методом теории возмущений в предположении, что отличие этого соединения от Ge, стоящего в периодической системе между Ga и As, мало. Несмотря на наличие ~50% ионной связи, ее влияние на потенциал в каждой ячейке мало из-за компенсирующего действия потенциала Маделунга. Возмущающий потенциал (притягивающий вблизи As и отталкивающий вблизи Ga) разлагается на 2 части: малую симметричную ΔV_S и большую антисимметричную ΔV_A. Первая дает поправку в 1-м, а вторая — только во 2-м порядке теории возмущений. Опираясь

на свойства симметрии волновых функций в Ge и ΔV_A, методом теории групп можно установить, какие матричные элементы возмущения $V_{ij}(k)$ не равны нулю, и качественно оценить поправку к i-й зоне энергии E_k^i. Теоретич. ширина запрещенной зоны $\sim$1,2 *эв* (значение, полученное из собственного поглощения, $\sim$1,45 *эв*). Качественно обсуждается роль спин-орбитального взаимодействия. К. Толпыго

49393. **Зонная теория металлов. Хейн** (The band theory of metals. Heine V.), Nature, 1958, **181**, № 4608, 525—527 (англ.)

Отчет конференции, состоявшейся в Лондоне 19—20 декабря 1957 г. А. Ш.

49394. **Энергии решеток ионных кубических кристаллов. Уир** (Lattice energies of ionic cubic crystals. Weir C. E.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 1, 19—21 (англ.)

Предложен метод вычисления энергий решеток кристаллов с 2-валентными ионами окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов щел.-зем. металлов (Mg, Ca, Sr, Ba). Автор рассматривает одновременно изоэлектронные, изоморфные кристаллы с 1- и 2-валентными ионами (Na^+Cl^- — $Mg^{2+}S^{2-}$, K^+Br^- — $Ca^{2+}Se^{2-}$, Rb^+J^- — $Sn^{2+}Te^{2-}$), предлагая гипотетич. круговые процессы получения ионных 2-валентных кристаллов из газа 1-валентных ионов. Полученные результаты находятся в согласии с опытными данными. К. Товстюк

49395. **К вопросу о развитии теории кристаллической решетки. Мамулов С. А.**, Сб. тр. научн. конференции. Вып. I. Кемерово, 1957, 65—74

Для теоретич. расчета энергии кристаллич. решетки U предложена ф-ла $U = 256{,}1\ Z_1Z_2\Sigma m/(r_k + r_a)p$ (Z_1, Z_2 — валентности структурных единиц решетки, Σm — число атомов в «хим. ф-ле», r_k, r_a — радиусы катиона и аниона для координационного числа 6 по Гольдшмидту, p — множитель, учитывающий влияние ван-дер-ваальсовых сил и поляризации). Для галогенидов щел. металлов $p = 1$ при $r_k + r_a < 3{,}30$ A и $p = 1{,}03$ при $r_k + r_a > 3{,}30$ A (влияние ван-дер-ваальсовых сил). Для галогенидов, окислов и халькогенидов других катионов $p = a + br_a$ (влияние поляризации); приводятся численные значения a и b для 22 катионов. По новейшим термохим. данным вычислены U(эксп.) для 200 соединений, которые отличаются от U(теор.) на 1—2%. Показано, что теплота образования аниона — ΔH_a° закономерно изменяется с радиусом аниона; для галогенов — $\Delta H_a^\circ = 83{,}8$—$12{,}7\ r_a$, для кислорода и халькогенов — $\Delta H_a^\circ = -439{,}3 + 163{,}0\ r_a$. Отмечено, что в кристаллах, в которых за счет поляризации наблюдается сокращение межатомного расстояния, $(A - X)/(r_k + r_a) = \text{const} = \beta \approx 0{,}94$ ($A - X$ — наблюденное расстояние); при одновременном изменении межатомного расстояния и снижении координационного числа $(A-X)/(r_k + r_a) = \beta^2$. В. Урбах

49396. **Ионизованные состояния молекулярных кристаллов. Лайонс** (Ionized states of molecular crystals. Lyons L. E.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 3, 365—367 (англ.)

Предлагается классификация ионизованных электронных состояний мол. кристаллов. В качестве примера приводится диаграмма ионизованных электронных уровней в кристалле антрацена. Т. Ребане

49397. **Вычисление энергии основного состояния экситона в полярном кристалле при помощи нового вариационного метода Фейнмана. I. Хакен** (Berechnung der Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren Kristall nach einem neuen Variationsverfahren von Feynman. I. Haken Hermann), Z. Phys., 1957, 147, № 3, 323—349 (нем.)

Энергия основного состояния экситона вычислена вариационным методом на основании пробных гамильтонианов, учитывающих кулоновский потенциал взаимодействия или взаимодействие осцилляторного типа. Приведены приближенные выражения энергии для экситонов малого радиуса при равенстве эффективных масс электрона и дырки $\mu_1 = \mu_2$ и при $\mu_1 >> \mu_2$. Для экситонов большого радиуса результат не совпадает полностью с полученным автором ранее (РЖФиз, 1957, 22550). По мнению автора, в этом случае необходимо применение пробного гамильтониана с дополнительной частицей. И. Дыкман

49398. **Метод образования свободных радикалов в твердых телах. Папазян** (Technique to produce free radicals in the solid state. Papazian Harold A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 813—814 (англ.)

Под действием разряда от трансформатора Тесла в твердых CH_3J, CH_3OH, $(CH_3)_2NH$, HN_3 (полученных конденсацией их паров в вакууме на стенках ловушки, охлаждаемой жидким N_2) образуются свободные радикалы. О присутствии свободных радикалов судят по окраске, приобретаемой белыми осадками при воздействии разряда Тесла. Ш. Коган

49399. **Радиационные нарушения в твердых телах. Зандер** (Strahlungsschäden in festen Körpern. Sander Wilhelm), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 19, 504—506 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв. А. Х.

49400. **Почернение монокристаллов ZnS и CdS под действием света. Мерц** (Schwärzung von ZnS und CdS-Einkristallen durch Licht. Merz Walter J.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 244—246 (нем.)

Установлено, что монокристаллы ZnS сильно окрашиваются под действием УФ-света при $\lambda < 3400$ A и при этом значительно возрастает их поверхностная проводимость. Так как разность энергий между валентной зоной и зоной проводимости составляет в случае ZnS 3,7 *эв* (что соответствует λ 3400 A), автор связывает почернение с переходом электронов из верхней зоны заполненных, уровней энергии в зону проводимости. В случае CdS разность энергий между зонами составляет 2,4 *эв* (что соответствует λ 5200 A), и поэтому Hg-линия λ 4920 A вызывает, а линия λ 5400 A не вызывает почернения. Автор считает, что конечным результатом поглощения света являются восстановительные процессы, протекающие преимущественно на поверхности, освобождение поверхности от S и образование металлич. слоя. Темный слой на поверхности ZnS однозначно идентифицирован как металлич. Zn при помощи рентгеноструктурного анализа. Процесс почернения необратим. Наблюдающееся просветление под действием длинноволнового света или при хранении кристаллов в темноте, по мнению автора, обусловлено образованием ZnO или CdO. М. Кац

49401. **Об изменении строения органических пленок при облучении электронами. Броккес** (Über Veränderungen des Aufbaus organischer Folien durch Elektronenbestrahlung. Brockes Andreas), Z. Phys., 1957, **149**, № 3, 353—369 (нем.)

Для исследования воздействия электронного пучка в электронном микроскопе на различные органич. в-ва изучены изменения свойств полистироловых и нитроцеллюлозных пленок площадью ~ 1 *см*², толщиной 10 μ при облучении в вакууме электронами 70 *кэв* с плотностью заряда до нескольких *а·сек/см*². Т-ра пленок при условиях опытов заметно не повышалась. При различных дозах облучения получены спектры поглощения в области длин волн 0,2—15 μ и измерены изменения массы пленок и их электропроводности. Сделан вывод о различной устойчивости изученных пленок по отношению к облучению электронами. Из резюме автора

49402. Диффузия магния, кремния и молибдена в никеле. Суэйлин, Мартин, Олсон (Diffusion of magnesium, silicon, and molybdenum in nickel. Swalin R. A., Martin Allan, Olson R.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 936—939 (англ.)

При 1060—1350° получены температурные зависимости коэф. диффузии (D) Mg, Si и Mo в Ni: $D_{Mg} = 0{,}44 \exp(-56\,000/RT)$, $D_{Si} = 1{,}5 \exp(-61\,700/RT)$ и $D_{Mo} = 3 \exp(-68\,900/RT)$. Найденные энергии активации диффузии Si и Mo близки к энергии активации самодиффузии в Ni 66,8 *ккал/моль*. Г. Ф.

49403. Определение параметров диффузии в смеси двух фаз. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я., Кумок Л. М., Мадатова Э. Г., Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР, 1957, № 8, 105—108

Получены ур-ния, связывающие эффективный коэф. диффузии в сплаве $D_{(эф.)}$ с коэф. диффузии в каждой отдельной фазе D_α и D_β, а также эффективную энергию активации $E_{(эф.)}$ с E_α и E_β: $D_{(эф.)} = D_\alpha^{c_\alpha} \cdot D_\beta^{c_\beta}$; $E_{(эф.)} = c_\alpha E_\alpha + c_\beta E_\beta$, где c_α и c_β — конц-ии фаз α и β. Вычисленные значения $D_{(эф.)}$ и $E_{(эф.)}$ удовлетворительно согласуются с опытом. А. Хейнман

49404. Замечание по поводу энергии активации самодиффузии в некоторых металлах. Гопал (A note on the energy of activation of self-diffusion in some metals. Gopal Ram), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 1-2, 53—55 (нем.)

Приближенно рассчитанные значения скрытых теплот сублимации для ряда металлов с гранецентр. куб. решеткой очень близки к экспериментально найденным значениям энергии активации самодиффузии для этих металлов (E). Делается вывод о правильности механизма самодиффузии, предложенного Эйрингом (Eyring H., Laidler K. J. Theory of rate processes. New York, McGraw Hill Book Co., 1941). И. Левтонов

49405. Измерение констант объемной самодиффузии в α-Fe с помощью радиоактивных индикаторов. Лемони, Лакомб, Либанати (Mesure des constantes d'autodiffusion en du volume fer en phase α à l'aide des traceurs radioactifs. Leymonie Claude, Lacombe Paul, Libanati César), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1922—1925 (франц.)

Методом радиоактивных изотопов (РЖХим, 1955, 11351) определены константы самодиффузии в пластинках из α-Fe с центрированной куб. решеткой. Найдены значения энергии активации Q и предэкспоненциального множителя в ур-нии Аррениуса $D = D_0 \exp(-Q/RT)$; $Q = 64$ *ккал/г-атом*, $D_0 = 18$ *см²/сек*. Резюме авторов

49406. Диффузия водорода через палладий. Дарлинг (The diffusion of hydrogen through palladium. Darling A. S.), Platinum Metals Rev., 1958, 2, № 1, 16—22 (англ.)

49407. О диффузии кислорода в тантале. Гебхардт, Сегецци, Штегхерр (Über die Diffusion von Sauerstoff in Tantal. Gebhardt Erich, Seghezzi Hans-Dieter, Stegherr Arnold), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 12, 624—627 (нем.; рез. англ.)

49408. К вопросу о симметрии и физических свойствах полидоменного кристалла сегнетовой соли. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 59—66

49409. Теория упругости кристаллов. Джоэл, Вустер (Theories of crystal elasticity. Joel N., Wooster W. A.), Nature, 1957, 180, № 4583, 430—431 (англ.)

Предложена конструкция механич. модели для иллюстрации теории упругих свойств кристаллов, в которой растяжение кристалла вызывает повороты атомов вокруг расположенных вне их осей. Рассмотрен частный случай гексагон. решетки Se. Обсуждается вопрос о том, в какой степени такая модель отражает реальные свойства кристаллов. В. Урбах

49410. К теории оптических свойств двуосных магнитных кристаллов. Федоров Ф. И., Томильчик Л. М., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 109—112

49411. Исследование оптических и диэлектрических свойств борацита. Ле-Корр (Etude optique et diélectrique de la boracite. Le Corre Yves), J. phys. et radium, 1957, 18, № 11, 629—631 (англ.)

49412. Определение оптических констант неодима в видимой части спектра и в близкой УФ-области. Керн (Die Bestimmung der optischen Konstanten von Neodym in sichtbaren Spektralgebiet und im nahen Ultrarot. Kern Eberhard), Z. Phys., 1957, 148, № 1, 38—52 (нем.)

49413. Определение коэффициента поглощения окиси бария в области основного поглощения из спектра отражения. Ягода (Fundamental absorption of barium oxide from its reflectivity spectrum. Jahoda Franz C.), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1261—1265 (англ.)

49414. Инфракрасные спектры и полиморфизм глицеридов. Часть III. Пальмитодистеарины и дипальмитостеарины. Чапман (Infrared spectra and the polymorphism of glycerides. Part III. Palmitodistearins and dipalmitostearins. Chapman D.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2715—2720 (англ.)

Методом ИК-спектроскопии в области между 1800 и 650 *см*⁻¹ исследован полиморфизм пальмитодистеаринов и дипальмитостеаринов. Так же, как у триглицеридов, у исследованных соединений найдены следующие полиморфные формы: 1) наиболее низкоплавкая α_L-форма с гексагон. упаковкой цепей молекул в решетке, 2) более высокоплавкая β_L'-форма с ромбич. упаковкой цепей, 3) β_L-форма с трикл. упаковкой (индекс L обозначает номенклатуру по Латтону; Lutton и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2441). Часть II см. РЖХим, 1957, 25795. По резюме автора

49415. К теории тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения твердых тел. Трапезников В. А., Физ. металлов и металловедение, 1957, 5, № 1, 8—16

На основе теории Костарева (Ж. эксперим. и теор. физики, 1941, 11, 60) рассматривается зависимость интенсивности флуктуаций тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения твердых тел от т-ры и конц-ии. Показано, что с изменением т-ры и конц-ии отношение амплитуды коротковолновой флуктуации к длинноволновой изменяется неравномерно. Обосновывается возможность изучения сил связи по тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения. Проводится сравнение расчетных данных с экспериментом. Резюме автора

49416. Рентгеновский спектр поглощения монокристалла германия. Доран, Стивенсон (K X-ray absorption spectrum of a single crystal of germanium. Doran D. G., Stephenson S. T.), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1156—1157 (англ.)

49417. Спектры *L*- и *K*-поглощения меди в различных сплавах. Люкассон-Лемассон (Spectres *L* et *K* d'absorption du cuivre de divers alliages. Lucasson-Lemasson Annie), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 94—97 (франц.)

49418. Спектры люминесценции и длительность фосфоресценции цементных фосфоров. Пфанль (Über Spektren und Nachleuchtdauer von Zementphosphoren. Pfahnl Arnold), Acta phys. austriaca, 1957, 11, № 2, 252—268 (нем.)

В интервале от —180° до т-ры разложения активато-

ра при возбуждении светом с λ 405 *мμ* исследованы спектры излучения и поглощения органофосфоров на основе магнезиального цемента. Спектр флуоресценции флуоресцеина-Na, антраниловой к-ты, антрацена, корифосфина и карбазола близок или совпадает со спектром фосфоресценции. В случае эскулина, фенантрена, хинина, бензидина и хинальдиновой к-ты в спектре фосфоресценции наблюдается только длинноволновая часть спектра флуоресценции. Результаты объясняются на основе схемы уровней Яблонского. Обычно полосы обратимо смещаются с изменением т-ры, а иногда изменяется также и спектр излучения. Все фосфоры поглощают в видимой области. Время затухания фосфоресценции падает с ростом т-ры в интервале 20—100°. В двухактиваторных фосфорах взаимное влияние активаторов мало. А. Хейнман

49419. **Люминесценция твердых тел. III. Сионоя** (Shionoya Shegeo), Кагаку но рёйки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 3, 33—40 (японск.)

Обзор. Библ. 68 назв. Часть II см. РЖХим, 1958, 27738. А. Хейнман

49420. **От редакционной коллегии. —**, Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 124

Замечание по поводу статьи, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 33727).

49421. **Люминесценция монокристаллов HgJ_2. Зискинд** (Luminescence de monocristaux de I_2Hg rouge aux très basses températures. Sieskind Manuel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 12, 1006—1009 (франц.)

При 1,5—77° K исследованы спектры люминесценции весьма тонких (несколько μ) одноосных монокристаллов HgJ_2 (возбуждение — лампа Вуда), поглощение которых исследовано ранее (РЖХим, 1958, 23979). При возбуждении неполяризованным светом HgJ_2 обнаруживает зеленое свечение, весьма интенсивное при низких т-рах. При 1,5° K спектр излучения кристаллов, перпендикулярных оси (обыкновенный спектр), отличается от спектра кристаллов, параллельных оси (суперпозиция обыкновенного и необыкновенного спектров). Смещение линий излучения относительно линий поглощения ($\Delta\nu \approx 60$ *см*$^{-1}$) приписано поляризации кристалла экситоном. Обнаружена флуоресценция типа Юлса-Крёгера и слабое послесвечение ребер кристалла. А. Хейнман

49422. **Термолюминесценция известняков, кальцитов и других минералов. Сообщение 4. Хаякава** (Hayakawa Norihisa), Тохоку кодзан, J. Tohoku Mining Soc., 1957, 4, № 1, 1—8 (японск.; рез. англ.)

Изучено 9 образцов кальцита, полученных из кварцево-кальцитных жил (месторождение Кономаи, Хоккайдо, Япония). Три образца обладают естественной термолюминесценцией (ТЛ). Уд. теплоемкость этих трех образцов в интервале 20—250° на 0,01—0,03 *кал/град* выше, чем у остальных образцов, не обладающих ТЛ, а показатели преломления ниже, чем у последних. Основной хим. состав и содержание малых примесей (по данным спектрального анализа) одинаковы для обеих групп образцов. Сделан вывод, что ТЛ обусловлена собственными дефектами решетки. Сообщение 3 см. РЖГеол., 1958, 12256.

Из резюме автора

49423. **О взаимной связи голубой и красной полос свечения в фосфоре ZnS-Co. Толстой Н. А.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 73—75

Приведены предварительные результаты исследования взаимосвязи стационарного свечения голубой (Zn) и красной (Co) полос свечения фосфора ZnS-Co ($5 \cdot 10^{-6}$ *г/г*). А. Хейнман

49424. **Некоторые замечания к вопросу о «самоактивации» ZnS. Швагер, Фишер** (Einige Bemerkungen zur Frage der «Selbstaktivierung» des ZnS. Schwager E. A., Fischer A.), Z. Phys., 1957, 149, № 3 345—346 (нем.)

Авторы указывают, что «самоактивация» чистого ZnS при прокаливании в вакууме или в атмосфере инертного газа связана со сдвигом равновесия дефектов Шоттки, зависящим от т-ры прокаливания и от состава газа. М. Кац

49425. **Исследование фосфатных фосфоров. 2. Цвет свечения пирофосфатных фосфоров при возбуждении катодными лучами. Накано, Такаги** (Nakano Eiichi, Takagi Katsuki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1146—1150 (японск.)

Исследованы спектры катодолюминесценции фосфоров на основе пирофосфатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd и двойных пирофосфатов этих металлов, активированных 0,05—2 вес.% Mn. Приведены кривые излучения для различных конц-ий активатора и различных мол. отношений указанных металлов в двойных солях. Часть 1 см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1949, 70, 366. А. Хейнман

49426. **Сила осциллятора *M*-центра в кристалле KCl. Окура** (Oscillator strength of *M*-center of KCl. Okura Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 11, 1313—1314 (англ.)

Монокристаллы KCl аддитивно окрашивались в парах K или Na при 500°, прогревались 1 мин. при 500° на воздухе и быстро охлаждались до 20°. В спектре таких кристаллов имеется только *F*-полоса. Освещение в этой полосе ослабляет ее и создает *M*-полосу без появления других полос в области 2100—15 000 Å. Нагревание и быстрое охлаждение кристалла разрушает *M*-полосу и восстанавливает исходную *F*-полосу. Сделан вывод, что при превращениях $F \rightleftarrows M$ суммарное число центров окраски сохраняется. На этом основании по ф-ле Смакула вычислено отношение сил осцилляторов $f_M / f_F = -\Delta\alpha_M W_M / \Delta\alpha_F W_F$, где $\Delta\alpha$ — изменение интенсивности полосы при превращении, W — полуширина. Найдем $f_M / f_F = 0,41$, откуда, принимая $f_F = 0,83$, получено $f_M = 0,34$. А. Хейнман

49427. **Послесвечение рекристаллизационных фосфоров NaCl-TlCl. Морлин** (Über das Nachleuchten von mit TlCl aktivierten NaCl-Rektristallisationsphosphoren. Morlin Z.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 3, 341—356 (нем.; рез. русск.)

Продолжены исследования (РЖХим, 1956, 74229) рекристаллизационных фосфоров NaCl-Tl. Фосфоры получали прессованием порошков NaCl с добавкой $1,02 \cdot 10^{-6} - 5,1 \cdot 10^{-1}$ мол.% TlCl при давл. 1000—10 000 *кГ/см*^{2} и т-рах 20—600°. Затухание послесвечения фосфоров протекает по гиперболич. закону. Кривая зависимости светосуммы S от конц-ии Tl имеет максимум. При хранении фосфоров при 20° S возрастает в первые 30 мин. и далее падает, что обусловлено процессами возврата в деформированных кристаллах. Кривая зависимости S от т-ры отжига после прессования имеет минимум при 300°, что объяснено процессами выделения TlCl по границам зерен NaCl в виде самостоятельной фазы при т-рах $\leqslant 300°$ и диффузией Tl^+ в решетку NaCl при т-рах $> 300°$. Величина S минимальна при т-ре прессования 400°, что объясняется влиянием рекристаллизации и возврата на вхождение ионов Tl^+ в решетку NaCl. Исследовано влияние возврата и тепловой обработки на затухание свечения. А. Хейнман

49428. **Флуоресценция и фосфоресценция органических химических соединений. Ямамото,** Кагаку, 1957, 27, № 8, 384—390 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

49429. **Об органических сцинтилляторах, в частности о монокристалле антрацена. Йонэда** (Yone-

da Yukio), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 3, 144—152 (японск.)

Обзор. Библ. 14 назв.

49430. О NaJ-сцинтилляторе. **Нисикава, Каваи** (Nishikawa Kunio, Kawai Kozo), Симадзу хёрон, Shimadzu Rev., 1957, 14, № 2, 223—231 (японск.; рез. англ.)

49431. **Влияние интенсивности и времени возбуждения на фотодиэлектрические свойства сернистого цинка, активированного медью. Ажен, Ле-Февр** (Influence de l'intensité et du temps d'excitation sur les propriétés photodiélectriques du sulfure de zinc activé au cuivre. Hagene B., Le Fevre J. J.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 6, 412—413 (франц.)

Образцы ZnS с примесью $5 \cdot 10^{-5}$ Cu возбуждались светом Hg-лампы со светофильтром Вуда при 80° К. Затем при постепенном повышении т-ры образца определялось диэлектрич. поглощение (ε'') при частоте 1 *кгц* в зависимости от т-ры как при непрерывном освещении образцов, так и в темноте. При постоянной т-ре кривая зависимости максим. значения диэлектрич. поглощения ε'' (макс.) от логарифма интенсивности возбуждения состоит из двух прямых с разными наклонами. При нагревании образцов с одновременным освещением излом на кривой соответствует меньшей интенсивности, чем при нагревании в темноте. ε'' (макс.) связано с логарифмом времени возбуждения линейной зависимостью. П. Мейкляр

49432. **К вопросу о природе фотодиэлектрического эффекта в фосфорах ZnS-Cu и ZnS-Cu, Fe. Агашкин О. В.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 87—90

Исследованы частотные (при 10^4—10^7 *гц*) зависимости tg δ и емкости для возбужденного и невозбужденного фосфора ZnS-(Cu, Fe) (I), а также изменение диэлектрич. проницаемости ε фосфоров ZnS-Cu и I, взвешенных в полистироле и плексигласе, в результате возбуждения. Найдено, что при всех частотах световая емкость I заметно превышает темновую и что прирост ε в результате освещения I не зависит от наполнителя и составляет 60% темновой ε, а для ZnS-Cu ε зависит от наполнителя и падает с ростом частоты. Сделан вывод, что основная часть фотодиэлектрич. эффекта в I обусловлена заполнением уровней локализации фотоэлектронами и поляризацией последних, а основная часть фотодиэлектрич. эффекта в ZnS-Cu обусловлена фотопроводимостью. А. Хейнман

49433. **Анизотропия электролюминесценции и проводимости монокристаллов ZnS. Лемпицкий, Франкл, Брофи** (Anisotropy in electroluminescence and conductivity of single crystals of ZnS. Lempicki A., Frankl D. R., Brophy V. A.), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1238—1239 (англ.)

Найдены значительные анизотропии темнового тока, фототока и выхода электролюминесценции у синтетич. монокристаллов ZnS. При направлениях силы поля, перпендикулярном и параллельном оси *c*, отношение темновых токов достигает 10^6; фотопроводимость и электролюминесценция тоже анизотропны, но в меньшей степени. Авторы полагают, что обнаруженные эффекты вызваны наличием барьеров, образующихся вследствие неоднородного распределения нарушений в решетке. Резюме авторов

49434. **О двух различных типах фотодиэлектрического эффекта в CdS. Фрейман, Грийо, Ажен, Ле-Бо** (Sur deux types distincts d'effets photodiélectriques dans le sulfure de cadium. Freymann René, Grillot Edmond, Hagene Monique, Le Bot Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2261—2264 (франц.)

49435. **Тушение электролюминесценции под действием ИК-лучей. Хекшер** (Infrared quenching of electroluminescence. Heckscher Helmut), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 8, 765 (англ.)

Обнаружено заметное тушение электролюминесценции фосфора ZnS-(Cu, Pb) под действием ИК-лучей с $\lambda < 1,2$ μ. А. Хейнман

49436. **Электрофотография на люминофорах. Фридкин В. М., Герасимова Т. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 571—572

Получено электрофотографич. изображение на поверхности фотопроводящих фосфоров CdS · ZnS-Cu и CdS · ZnS-Ag, диспергированных в связующем полимере и нанесенных в виде тонкого слоя на бумагу или металл. Поверхность заряжали с помощью коронного разряда. Время экспонирования соответствовало предварительно измеренному для данного слоя времени релаксации заряда. Проявление производилось опылением слоя противоположно заряженными частицами окрашенной смолы. Электрофотографии на фосфорах можно наблюдать в темноте при освещении их УФ-светом λ 365 *мμ* на фоне желтой люминесцирующей поверхности слоя. Изображения получены также на ZnO и ZnS. А. Хейнман

49437. **Новые данные по экзоэлектронной эмиссии неметаллов. Гурже, Ханле** (Neue Ergebnisse über Exoelektronenemission an Nichtmetallen. Gourgé G., Hanle W.), Acta phys, austriaca, 1957, 10, № 4, 427—447 (нем.)

Исследована эмиссия (Э) экзоэлектронов и люминесценция (Л) одних и тех же рентгенизованных кристаллов $CaSO_4$-Mn и NaCl-Ag. Получены кривые термоэмиссии (ТЭ) и термолюминесценции (ТЛ) в интервале от —183 до +400° К для $CaSO_4$-Mn, $SrSO_4$-Mn и NaCl-Ag. Число пиков ТЭ значительно больше числа пиков ТЛ. Пики ТЭ и ТЛ совпадают по положению лишь в области низких т-р. При высоких т-рах пики ТЛ отсутствуют, что приписано заселению активаторных уровней электронами, термически возбужденными из валентной зоны. В результате хранения кристаллов NaCl при 20° С низкотемпературные пики ТЛ и ТЭ исчезают. Активаторы Mn и Sm слабо влияют на кривую ТЭ $CaSO_4$ и очень сильно — на кривые ТЛ. Активатор Ag сильно влияет как на кривые ТЭ, так и на кривые ТЛ KCl. ZnS-Cu и ZnS-Ag после рентгенизации обнаруживают при 20° С очень слабую ТЛ и ТЭ; при —183° К Л и Э ZnS усиливаются. Соотношение интенсивностей пиков ТЭ и ТЛ зависит от типа возбуждения (рентгеновские лучи, электроны или ионы). Раздавливание рентгенизованного кристалла CaF_2 вызывает вспышку Э и Л. А. Хейнман

49438. **Электропроводность Ag_2F и ее температурная зависимость. Хильш, Миннигероде, Вартенберг** (Elektktrische Leitfähigkeit von Ag_2F und ihre Temperaturabhängigkeit. Hilsch R., Minnigerode G. v., Wartenberg H. v.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 17, 463—464 (нем.)

В интервале 1,4—300° К измерено уд. сопротивление ϱ тонких ($1-2 \cdot 10^{-3}$ *см*) пластинок Ag_2F, полученных прессованием и прокаткой крупных кристаллов и обладающих гомог. структурой и физ.-хим. свойствами исходных кристаллов. В интервале 1,4—20° К ϱ не изменяется, обнаруживая типичное для металлов линейное увеличение с т-рой в интервале 20—300° К. Высокое остаточное ϱ приписано отклонению от стехиометрии и дефектам решетки. При комнатной т-ре ϱ различных образцов колеблется от $0,4 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}$ *ом см*. Из температурной зависимости ϱ по ф-ле Грюнайзена оценено, что характеристич. т-ра Дебая равна ~160° К. Сверхпроводимости не обнаружено. А. Хейнман

49439. **Минимум сопротивления магния. Электрическое и тепловое сопротивления. Спор, Уэббер** (Resistance minimum of magnesium: electrical and thermal resistivities. Spohr D. A. Webber R. T.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1427—1433 (англ.)

49440. **Минимум сопротивления магния. Электросопротивление при температурах ниже 1° К. Хейн, Фалг** (Resistance minimum of magnesium: electrical resistivity below 1° K. Hein R. A., Falge R. L.), Phys. Rev., 1957, 105, № 5, 1433—1434 (англ.)

Продолжение работы (см. пред. реф.).

49441. **Минимум сопротивления магния. Изменение сопротивления в магнитном поле. Уэббер** (Resistance minimum in magnesium: magnetoresistance. Webber R. T.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1437—1439 (англ.)

Продолжение работы (см. РЖХим, 1958, 49518).

49442. **Влияние адсорбции молекул на эффект поля в Cu_2O. Снитко** (Вплив адсорбції молекул на ефект поля в закисі міді. Снітко О. В.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 68—69 (укр.)

Установлено, что адсорбция молекул C_2H_5OH на монокристаллах Cu_2O уменьшает темновую проводимость $\sigma_т$ и сильно увеличивает влияние поля на $\sigma_т$ и фотопроводимость σ_φ. Внешнее электрич. поле повышает $\sigma_т$ и σ_φ при положительном заряде поверхности Cu_2O и уменьшает их при отрицательном заряде. Сделан вывод, что адсорбционный слой уменьшает экранирование внешнего поля зарядом на поверхностных уровнях и одновременно понижает $\sigma_т$. А. Хейнман

49443. **Экспериментальное исследование электропроводности и поляризации фтористого лития. Кюрьен, Михайлович** (Étude expérimentale de la conductibilité électrique et de la polarisation du fluorure de lithium. Curien H., Mihailovic Z.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 1-3, 84—89 (франц.)

49444. **Влияние примесей на электропроводность металлов. Павлек, Рейхель** (Die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen durch Beimengungen. Pawlek F., Reichel K.), Metall, 1958, 12, № 1, 1—6 (нем.)

Обзор. Библ. 55 назв.

49445. **Электрические свойства ряда твердых растворов $FeTiO_3 — Fe_2O_3$. Исикава** (Electrical properties of $FeTiO_3 — Fe_2O_3$ solid solution series. Ishikawa Yoshikazu), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 37—42 (англ.)

49446. **Отклонения от правила Матиссена для Pb в интервале температур 14—353°К. Крауц, Шульц** (Die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel bei Blei im Temperaturbereich vom 14° K bis 353° K. Krautz E., Schultz H.), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1956, 8, 55—60 (нем.; рез. англ.)

При 14—353° К измерены отклонения от правила Матиссена для Pb с различными примесями In. Температурная зависимость этих отклонений может быть описана с помощью 2-зонной модели. Резюме авторов

49447. **Теллурид цинка, как полупроводник [В подлиннике: Сернистый теллур — полупроводниковое соединение]. Горак, Маховец, Косек**, Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 4, 468—475 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1958, 7062.

49448. **Определение ширины запретной зоны из спектров диффузного отражения. Шапиро И. П.**, Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 2, 256—260

49449. **Пироэффект и пьезоэффект в поликристаллическом титанате бария. Косман М. С. Шамро З. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 3, 399—401

49450. **Применение радиоизотопов при изучении процессов получения германия для полупроводниковых приборов. Кобаяси, Фудзии**, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 11, 22—27 (японск.)

49451. **Об эффективной массе электронов в кристаллах. Мартинссен** (Über die effektive Masse von Elektronen in Kristallen. Martienssen W.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 21, 551—554 (нем.)

Краткое изложение понятия эффективной массы свободных носителей заряда в полупроводниках и обзор методов ее определения (по циклотронному резонансу, по структуре полосы собственного поглощения полупроводника, возникающей в магнитном поле, и по водородоподобным спектрам поглощения примесей в полупроводниках). К. Ребане

49452. **Диэлектрические потери в окрашенных кристаллах с примесями. Джейкобс** (Dielectric losses of doped colored crystals. Jacobs G.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 217—219 (англ.)

При т-рах 20—153° исследована зависимость диэлектрич. потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ кристаллов KBr, выращенных при содержании 0,007—0,5 мол.% $BaBr_2$ в расплаве, от частоты (10^2—10^5 *гц*). Для исходных неокрашенных кристаллов зависимость $\mathrm{tg}\,\delta = f(\nu)$ линейна, что указывает на отсутствие ассоциации между ионами Ba^{2+} и катионными вакансиями. Для аддитивно окрашенных кристаллов эта зависимость выражается кривыми с одним релаксационным максимумом потерь, интенсивность которого растет с конц-ией ионов Ba^{2+}. Поскольку одновременно растет интенсивность Z_2-полосы в спектре поглощения окрашенных кристаллов, автор приписывает этот максимум релаксации реориентированных Z_2-центров. На кривых $\mathrm{tg}\,\delta = f(\nu)$ для окрашенных беспримесных кристаллов KBr и KCl при т-рах от —180 до +250° максимумы отсутствуют, несмотря на высокую конц-ию *M*-центров. При хранении кристаллов KBr-$BaBr_2$ максимум $\mathrm{tg}\,\delta$ смещается в сторону высоких ν тем сильнее, чем выше т-ра хранения, что приписано изменению деформации решетки вокруг Z_2-центра. Энергия активации реориентации диполей $\sim 0{,}5$—$0{,}9$ *эв*. А. Хейнман

49453. **Магнитный спектр европия в кубической решетке. Лакруа, Рейтер** (Spectre magnétique de l'europium dans un réseau cubique. Lacroix Roger, Ryter Charles), Arch. sci., 1956, **9**, № 1, 92—97 (франц.)

49454. **Фазовые превращения и фазовые диаграммы в ромбическом антиферромагнитном кристалле. Гортер К. Дж., Ван Пески-Тинберген Т.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 6, 888—889

Теоретически исследованы фазовые переходы, которые возможны в антиферромагнитных ромбич. кристаллах. Расчет произведен в приближении мол. поля. Я. Дорфман

49455. **Новый вид ферромагнетика. Редкоземельные ферриты типа граната. Неель Л., Берто Ф., Форра Ф., Потене Р.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 6, 904

Установлено, что магнитные свойства ферритов Y, Gd, Dy и Er могут быть объяснены, если предположить, что указанные ферриты имеют структуру граната (с общей ф-лой $Fe_2{+}Fe_3{}^2{+}M_3O_{12}$) и что в них существуют 3 магнитные подрешетки. Две подрешетки образуются ионами Fe^{3+} с антипараллельными магнитными моментами и имеют при абс. нуле суммарную намагниченность, равную 5 μ_B на молекулу. Третья подрешетка образована редкоземельными ионами, намагниченными в мол. поле 2-й подрешетки. Ее магнитный момент направлен параллельно моменту 1-й подрешетки. В случае феррита Gd наблюдается очень хорошее совпадение расчетного значения магнитного момента с экстраполированными к абс. нулю эксперим. данными. Е. Мазель

49456. Температурная зависимость магнитной восприимчивости электронов в металле. Зильберман Г. Е., Ицкович Ф. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 1, 158—160

Проведено теоретич. исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости χ электронов в широком интервале т-р в слабых магнитных полях, когда χ практически не зависит от напряженности поля. Расчеты проделаны для гексагон. кристаллов и Bi. Рассмотрены случаи, когда в металле: 1) существуют только малые электронные группы, 2) кроме них, имеется большая электронная группа; 3) кроме того, существует большая группа дырок. А. Пахомов

49457. К теории роста кристаллов. Аншелес О. М., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 215, 84—107

Дан новый метод определения структурной важности граней кристаллов, основывающийся на теории роста кристаллов Косселя — Странского. Указывается, что вопрос о «физически возможных» гранях может быть решен однозначно, если учитывать наибольшие расстояния, на которых частицы кристалла практически взаимодействуют с частицами жидкой или газообразной фазы. Доказывается необходимость существования на кристаллах кривых поверхностей (скелетные, дендритные и антискелетные формы), что приводит к выводу об ограниченности закона плоскогранности кристаллов. Предложенным методом выведены наборы физически возможных форм для идеализированных мол. кристаллов (изотропные молекулы сферич. формы) с решетками *P*, *I* и *F*. Рассмотрен механизм роста кристаллов алмаза и выведена их форма роста. По резюме автора

49458. К вопросу о кристаллизации ультрачистых веществ. Вадило П. С., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2375—2376

На основе опытов по выращиванию монокристаллов KCl весом до 1 *кг* рассмотрено влияние типа примеси на очистку в-в методом зонной перекристаллизации. Отмечается, что очистка от примесей изоморфных в-в этим методом крайне трудна или даже невозможна. Иногда она удается при выращивании кристалла из очень слабо переохлажденного расплава или очень слабо пересыщенного р-ра. Кристаллизация примеси эпитаксичного в-ва на одной из граней кристалла основного в-ва имеет место лишь при сильном пересыщении расплава или р-ра относительно примеси и поэтому в нормальных условиях она происходит лишь на активных участках граней. При определенных конц-иях эпитаксичные примеси образуют эвтектику с основным в-вом; в этом случае при любой скорости вытягивания слитка конц-ия примеси в кристалле и расплаве одинакова. Остальные типы примесей захватываются только механически шероховатыми поверхностями кристалла. А. Хейнман

49459. К проблеме синтеза кристаллов кварца. Сафронов Г. М., Чернышкова Л. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1**, № 1, 7—9

См. РЖХим, 1958, 13652.

49460. Получение высококачественных монокристаллов германия. Крессел л, Пауэлл (The production if high-quality germanium single crystals. Cressell I. G., Powell J. A.), Progr. Semiconductors. Vol. 2. London, Heywood & Co. Ltd, 1957, 137—164 (англ.)

49461. Политипия и механизм роста сульфида цинка. Бхиде (Polytypism and growth mechanism in zinc sulphide. Bhide V. G.), Z. Kristallogr., 1957, **109**, № 2, 81—86 (англ.; рез. нем.)

Обнаружены спирали роста на гранях (111) природных кристаллов цинковой обманки ZnS. Спирали имеют гексагон. форму. Стороны спиралей параллельны ребрам грани. Отмечается, что наблюдения согласуются с теорией дислокаций и указывают на политипию. Политипия рассматривается как следствие механизма роста. Предлагается некоторое дополнене к теории политипии Франка. По резюме автора

49462. Внутренние напряжения вокруг единичных дислокаций. Инденбом В. Л., Томиловский Г. Е., Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 4, 723—726

Исследован горизонтальный ряд краевых дислокаций для проверки предсказания теории о дислокациях как источниках внутренних напряжений. Результат расчетов показал, что в плоскости горизонтального ряда краевых дислокаций происходит скачок величины нормальных напряжений, действующих вдоль вектора Бюргерса и вдоль линий дислокаций. С целью прямой проверки поля напряжений вокруг дислокаций оптически измеренная величина скачка напряжений на линиях скольжения сопоставлена с теоретич. значением скачка, рассчитанным по наблюдаемой плотности дислокаций, обнаруженных травлением в пластинке синтетич. корунда (лейкосапфира), вырезанной по базису. Отмечается, что каждая фигура травления отвечает выходу краевой дислокации с единичным вектором Бюргерса и что все дислокации в плоскости скольжения имеют один знак. Предполагается, что полученное совпадение теоретич. и эксперим. данных свидетельствует о том, что общая теория упругости вполне применима для расчета внутренних напряжений вокруг единичных дислокаций на расстояниях порядка нескольких микрон от линий дислокаций. Н. Глики

49463. Дислокации и аллотропические превращения. II. Зегер (Versetzungen und allotrope Umwandlungen II. Seeger Alfred), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 9, 653—660 (нем.; рез. англ.)

Отмечается, что при аллотропич. превращениях на границе кристаллов двух фаз сосредоточены дислокации, облегчающие перестройку (сообщение I, РЖХим, 1956, 35209). Это позволяет установить внутреннюю связь между бездиффузионными аллотропич. превращениями и пластич. деформацией кристаллов. Дислокационный механизм иллюстрируется на примере превращений Co. Переохлаждение при превращении предварительно пластически деформированной гранецентр. куб. модификации Co объясняется взаимодействием дислокаций, расположенных в пересекающихся плоскостях скольжения. Перегрева при обратном превращении (гексагон. → куб.) не наблюдается по той причине, что деформация гексагон. кристаллов влияет на дислокации, расположенные только в одной плоскости базиса. Р. Гарбер

49464. Травление дислокаций в кристаллах галогенидов серебра. Джонс, Митчелл (The etching of dislocations in crystals of silver halides. Jones D. A., Mitchell J. W.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 20, 1047—1050 (англ.)

Описано микроскопич. наблюдение дислокаций (Д) в одном и том же кристалле, выявленных одновременно двумя методами: травлением точек выхода Д на поверхность и декорированием Д в объеме кристалла при 20°. Пластинчатые кристаллы AgCl, AgCl-AgBr и AgBr сначала травились 3 н. р-ром $Na_2S_2O_3$, а затем экспонировались для выделения фотолитич. Ag вдоль линий Д и декорирования последних. В кристаллах с поверхностями, строго параллельными плоскостям {001}, отожженных при 200—400°, Д и субструктуры не удается вызвать ни травлением, ни декорированием. Пластич. деформация не изменяет результатов. При угле 10° между поверхностями кристалла и плоскостями {001} наблюдается максим. развитие Д и субструктур. Одновременно наблюдается резкое повышение реакционной способ-

ности кристаллов к действию фотографич. сенсибилизаторов и проявителей. Соответствие между фигурами травления и декорированными Д наблюдается не всегда и зависит от кристаллографич. ориентации поверхности и индивидуальных свойств кристаллов. Д, возникающие при пластич. деформации, дают более слабые фигуры травления и декорирования, чем исходные Д в отожженных кристаллах. Внутренняя светочувствительность деформированных кристаллов сильно повышена. Рассмотрены достоинства описанных методов. А. Хейнман

49465. **Травление поверхностей спайности кристаллов. I. Слюда. II. Поверхности спайности алмаза по плоскости октаэдра. Пател, Толанский** (The etching of crystal cleavages. I. Mica. II. Diamond octahedral cleavages. Patel A. R., Tolansky S.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 33—40, 41—47 (англ.)

I. Проведено оптич. исследование фигур травления, полученных в результате медленного (в течение 100 час.) травления поверхностей спайности слюды парами плавиковой к-ты. Обнаружены 2 типа фигур травления: 1) мелкие беспорядочно расположенные ямки, 2) относительно крупные, изолированные ямки в форме параллелограммов, малые диагонали которых параллельны оси *b* кристалла. Установлено однозначное зеркальное подобие формы и расположения изолированных ямок на парах противоположных поверхностей спайности. В результате опытов по травлению деформированных образцов не обнаружено связи изолированных ямок с дислокациями; предполагается, что ямки травления возникают на хим. примесях, которые создают локальные искажения решетки. Отмечается, что в процессе травления происходит перемещение ступеней, имеющихся на поверхности спайности.

II. Оптически изучены картины травления поверхностей, полученных при раскалывании алмаза по плоскости спайности (111). Установлены 3 типа расположения фигур травления: 1) беспорядочное скопление мелких фигур, 2) расположение фигур вдоль линий, 3) произвольное расположение единичных крупных ямок. Конц-ия ямок колеблется от 10^3 *мм*$^{-2}$ до 10^7 *мм*$^{-2}$. Отмечается зеркальное подобие картин травления пары поверхностей, полученных при раскалывании. Прослежен процесс перемещения ступеней вдоль поверхности спайности в результате растворения кристалла при травлении. Обнаруженная травлением слоистость кристалла связывается с флуктуациями давления в процессе роста кристалла. Н. Глики

49466. **Влияние дисилицидов Ti, Zr, Mo, W на рекристаллизацию и образование закраин у чистого алюминия. Хушка, Новотный** (Der Einfluss von Disiliziden (Ti, Zr, Mo, W) auf die Rekristallisation und Zipfelbildung von Reinaluminium. Huschka H., Nowotny H.), Metall, 1958, **12**, № 1, 6—12 (нем.)

49467. **Призматическая структура поликристаллической меди. Гош, Верстратен, Ар** (Structure prismatique du cuivre pur polycristallin. Goche Omer, Verstraeten Jean, Art Albert), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 21, 1813—1815 (франц.)

Изучена поверхность образцов Cu высокой чистоты; плоские поверхности образцов представляют собой поперечные, косые и продольные срезы медного бруска. На поверхностях образцов, подвергнутых механич. и электролитич. полировке и ионной бомбардировке, обнаружены фигуры с пунктирными контурами; правильные 6-угольники на поперечных срезах, вытянутые 6-угольники на косых срезах, параллельные линии — на продольных срезах бруска; исследованы образцы с более сложной призматич. структурой. Установлено, что сжатие бруска приводит к деформации 6-угольников. Предполагается, что обнаруженная призматич. структура определяется способом получения медного бруска. Н. Глики

49468. **Ориентировка микрокристаллов при их отложении на монокристалле той же природы. Цукерман, Коркюфф** (Orientation de microcristaux par sédimentation sur un cristal unique de même nature. Zouckermann Raymond, Corcuff Yvonne), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2323—2326 (франц.)

Приготовлялась суспензия в воде и бензоле порошка из мелких кристаллов слюды с размерами частиц 1—10 μ. Из этой суспензии кристаллики слюды осаждались на спайную поверхность слюды и на аморфную подложку. Ориентировка осадка исследовалась электронографически в вакууме (10^{-4} —10^{-5} *мм* рт. ст.). Установлено, что при осаждении из воды кристаллики слюды ориентируются на монокристалле слюды в закономерной (параллельной) ориентировке, а на аморфной подложке — беспорядочно. При осаждении из бензола и на аморфной подложке, и на монокристалле слюды ориентировка осевших кристалликов слюды беспорядочная. В. Франк-Каменецкий

49469 К. **Успехи в области полупроводников. Том 2. Гибсон** (Progress in semiconductors. Vol. 2. Ed. Gibson Alan F., London, Heywood & Co. Ltd, 1957, 280 pp. ill., 63 sh.) (англ.)

См. также: Рентгеногр. исслед. 18954. Термодинамика 49510—49513, 49515, 49517. Магнитные св-ва 49352. Спектры и др. оптич. св-ва 49303, 49316, 49323—49325, 49332, 49353. Приборы и оборудование 50093, 50095

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

49470. **Возможность фазового перехода в классическом газе, состоящем из непритягивающихся твердых шаров. Темперли** (Would a classical gas of non-attracting rigid spheres show a phase transition? Temperley H. N. V.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 5, 536—537 (англ.)

Рассматриваются пять первых вириальных коэф. газа, состоящего из одномерных, двумерных и трехмерных непритягивающихся твердых частиц. Точные значения этих коэф. сравниваются с приближенными величинами Рашбрука и Скойнса (РЖХим, 1955, 48423). Приближение Рашбрука и Скойнса эквивалентно приближению Кирквуда и Монро (Kirkwood J. G., Monroe E., J. Chem. Phys., 1941, 9, 514), приведшему последних к предсказанию фазового перехода в газе, состоящем из непритягивающихся твердых шариков. Автор указывает на непригодность приближения Рашбрука и Скойнса и в связи с этим считает невозможным фазовый переход, предсказанный Кирквудом и Монро. В. Зайцев

49471. **Получение интенсивного молекулярного пучка неконденсируемых газов. Сечение взаимодействия при столкновениях $H_2 — H_2$ и $H_2 — N_2$. Минтен, Осбергхаус** (Die Erzeugung von intensiven Molekularstrahlen nicht kondensierender Gase. Wirkungsquerschnitte für den Stoß $H_2 — H_2$ und $H_2 — N_2$. Minten A., Osberghaus O.), Z. Phys., 1958, **150**, № 1, 74—79 (нем.)

Для получения интенсивного мол. пучка неконденсируемого газа был использован метод, заключающийся в том, что истечение газа из источника в вакуум происходит через большое число каналов малого по-

перечного сечения и большой длины. Используя вышеуказанную систему каналов, можно получить для неконденсируемого газа интенсивный мол. пучок при откачке пространства пучка насосами со сравнительно небольшой скоростью откачки. Применив источник с системой каналов, автор получил пучок молекул H_2 и N_2 с интенсивностью 10^{15} *моль/см² сек* на расстоянии 40 *см* от источника, использовав при этом насос со скоростью откачки 100 *л/сек*. С этим источником и манометром Штерна — Пирани в качестве детектора мол. пучка были измерены полные сечения рассеяния при столкновениях молекул H_2 с молекулами H_2 и N_2. Эти сечения равны $H_3 - H_2$ $1{,}17 \cdot 10^{-14}$, $H_2 - N_2$ $1{,}30 \cdot 10^{-44}$ *см²*, т. е. в несколько раз больше сечений, определенных газокинетич. методом. Я. Фогель

49472. **Теплопроводности двойных и тройных смесей гелия, аргона и ксенона. Саксена** (Thermal conductivity of binary and ternary mixtures of helium, argon and xenon. Saxena S. C.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 12, 597—606 (англ.)

Теплопроводности газовых смесей измерялись методом нагретой нити (Kannuluik W. G., Martin L. H., Proc. Roy. Soc., 1934, A144, 496). Результаты хорошо описываются теорией Чапмена — Коулинга с потенциалом 12-6. Леннард-Джонса, а также видоизмененной ф-лой Линдсея-Бромли (РЖХим, 1957, 65607). В. Цукерман

49473. **Метод определения акустического коэффициента поглощения в газах на основании измерений затухания (времени релаксации) колебаний резонатора. Эдмондс, Лам** (A method for deriving the acoustic adsorption coefficient of gases from measurement of the decaytime of a resonator. Edmonds P. D., Lamb J.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 1, 17—32 (англ.)

Из наблюдения затухания колебаний цилиндра, наполненного исследуемым газом и возбуждаемого импульсно на одной из частот его собственных колебаний, определены коэф. поглощения звука в соответствующем газе при 25±0,1°. Аппарат позволяет производить измерения в интервале частот (f) и давлений (p) от значения f/p, равного 1, до 45 *кгц/атм*. Теоретически рассматриваются условия распространения звука, нормальные колебания и потери энергии в закрытом цилиндре. Обсуждаются различные попытки учесть потери, обусловленные вязкостью и теплопроводностью пограничных со стенкой слоев газа, и приводятся выражения для относительных потерь энергии при продольных и радиальных резонансных колебаниях. На основании полученных экспериментально данных вычисляется поглощение звука, обусловленное релаксационными явлениями. Для иллюстрации особенностей предлагаемого метода приводятся результаты измерения коэф. поглощения звука (α) в аргоне, азоте и циклопропане. Найденные значения α в аргоне и азоте хорошо согласуются с литературными данными. Измерения в циклопропане приводят к величине α, существенно большей, чем рассчитанная согласно классич. теории, что обусловленно релаксационными явлениями. Ошибка при определении α предлагаемым методом ±5%. Преимущества метода: менее жесткие требования к стабильности частоты генератора и отсутствие электрич. взаимодействия между излучателем и приемником звука. Б. Кудрявцев

49474. **Асимптотические свойства реальных газов и их уравнение состояния. Ионеску-Паллас** (Proprietățile asimptotice ale gazelor reale și ecuația lor de stare. Ionescu-Pallas N. J.), Studii şi cercetări fiz., 1956, 7, № 3, 463—478 (рум.; рез. рус., франц.)

Ур-ния состояния вида $P = P(T, V)$ (1) и $V = V(T, P)$ (2) выводятся на основе следующих предположений: в случае (1) известна энергия E как функция т-ры и объема V или, по крайней мере, производная $\partial E / \partial V$; в случае (2) известна энтальпия H как функция т-ры T и давления P или соответственно $\partial H / \partial p$; в обоих случаях известны пределы: $\lim_{T\to\infty}(P/T)_V$, $\lim_{P\to 0}(PV)_T$ и $\lim_{P\to 0}(E)_T$, существование которых вытекает из физ. соображений. Получены двойные асимптотич. разложения: $P = b_{00}T/(V - b_{11}) + \Sigma_{i,\, j=1}^{\infty} a_{ij} T^{1-i}/V^{1+j}$ и $V = b_{00}T/P + b_{11} + \Sigma_{\lambda=1}^{\infty} T^{-\lambda} P_{\lambda}(p)$, где все коэф. при переменных постоянны, $P_{\lambda}(p)$ — полином степени λ по p. Из существования написанных выше пределов следует существование пределов $\lim_{(P,\, T)\to\infty}(C_p - C_v)$ и $\lim_{(V,\, T)\to\infty} \cdot (C_p - C_v)$, которые принимаются за краевые условия при интегрировании термодинамич. соотношений $T(\partial P/\partial T) - P = \partial E/\partial V$ и $V - T(\partial V/\partial T) = \partial H/\partial P$. Окончательные ур-ния состояния имеют вид:

$$\left(P + \int_T^{\infty}(\partial E / \partial V)\, T^{-2} dT\right)(V - b_{11}) = b_{00} T \quad \text{и}$$

$$P\left(V - T\int_T^{\infty}(\partial H / \partial P)\, T^{-2} \partial T\right) = b_{00} T.$$

Из них, в частности, вытекает ур-ние Ван-дер-Ваальса. В. Цукерман

49475. **Термическое уравнение состояния для газовых смесей и выводимые из него выражения термодинамических величин. Химпан** (Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische: abgeleitete Größen. Himpan Joseph), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1105—1106 (нем.)

Рассматривается ур-ние состояния: $\{p + a/V(TV - b)\} \cdot \{V - C\} = RT$ (РЖХим, 1957, 29800). Вводятся обозначения: $A = TV - b$, $B = 2TV - b$, $C = V - c$, $A^* = T(V_0)_T - b$, $C^* = (V_0)_T - C$, где индекс 0 относится к идеальногазовому состоянию при $p = 1$. Получены соотношения: 1) для энтропии $\Delta S = (S)_{T,V} - (S_0)_T = R \cdot \ln(C/C^*) + (a/T)(1/A^* - 1/A)$; 2) для энтальпии $\Delta H = (H)_{T,V} - (H)_{V=\infty,\, T} = RT_c/C - 2a/A + (a/b)\ln(A/TV)$; 3) для мол. теплоемкости при постоянном объеме $\Delta C_v = (C_v)_{T,V} - (C_v)_{V=\infty,\, T} = aB/Ta^2$; 4) для мол. теплоемкости при постоянном давлении $\Delta C_p = (C_p)_{T,V} - (C_p)_{p=0,\, T} = R(1 + aC/RA^2)^2/(1 - aBC^2/RTV^2A^2) + aB/TA^2 - R$; 5) $(C_p - C_v)_{T,V} = R(1 + aC/RA^2)^2/(1 - aBC^2/RTV^2A^2)$; 6) для эффекта Джоуля — Томсона $\delta = \{TV^2C(RA^2 + aC)/(RTV^2A^2 - aBC^2) - V\}/\{(C_p)_{p=0,\, T} + \Delta C_p\}$; для скорости звука $v^2 = (V^2/M)\{T(R/c + a/A^2)^2/[(C_v)_{V=\infty,\, T} + aB/TA^2] + RT/C^2 - aB/V^2A^2\}$. В. Цукерман

49476. **Применение метода Кикути — Хейманса — Де-Бура для явлений разупорядочения к ячеечной модели жидкого состояния. Коэн** (Application of the Kikuchi-Hijmans-De Boer method for order-disorder phenomena to the cell model of the liquid state. Cohen E. G. D.), Physica, 1957, **23**, № 9, 801—815 (англ.)

Расматривается ячеечная модель жидкости с учетом возможных конфигураций молекул в ячейках с использованием метода Кикути — Хейманса — Де-Бура (Kikuchi R., Phys. Rev., 1951, **81**, 988; **9**, 1230; РЖХим, 1957, 26112), развитого для проблемы разупорядочения. При этом различные конфигурации молекул рассматриваются как отдельные компоненты разупорядоченной системы (так называемые базисные m-фигуры). Свободная энергия жидкости тогда записывается как суперпозиция свободных энергий ансамблей из m-фигур. В первом приближении (парные взаимодействия) с помощью минимизаций получается такое же

выражение для свободной энергии жидкости, как и в теории жидкого состояния Леннард-Джонса и Девоншайра. Более высокие приближения (тройные взаимодействия), учитывающие корреляцию движения молекул в соседних ячейках, дают поправки к простой ячеечной теории жидкости. Рассмотренную формальную теорию можно применить для случая, когда частицы могут находиться в дискретных состояниях, для многокомпонентной жидкой системы и для вращательных переходов в твердых телах А. Сенкевич

49477. **Интенсивность молекулярного рассеяния света и ее связь с ближним порядком в жидкости.** Даденкова, Рощина (Інтенсивність молекулярного розсіяння світла і його зв'язок з ближнім порядком в рідині. Даденкова М. М., Рощіна Г. П.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 15, № 5, 77—84 (укр., рез. русск.)

Для уточнения связи между интенсивностью анизотропной и изотропной частей релеевского рассеяния с ближним порядком в жидкости исследовано влияние т-ры жидкости на интенсивность указанных составляющих рассеянного света для 15 различных однокомпонентных жидкостей. Исследовано также влияние т-ры и конц-ии на интенсивность рассеянного света в двойных жидких р-рах (фенол — вода, р-ры масляной и уксусной к-т в воде, нитробензола в гексане и др.). Показано, что для жидкостей, имеющих сходную упаковку молекул в твердом состоянии и одинаковый тип межмолекулярной связи (спирты, парафины), кривые температурной зависимости как изотропного, так и анизотропного рассеяния имеют сходный вид; интенсивность изотропного рассеяния для таких групп жидкостей связана с крит. параметрами, характеризующими межмолекулярное взаимодействие. По наблюдаемой интенсивности изотропного рассеяния для всех исследованных однокомпонентных жидкостей рассчитана изотермич. сжимаемость. Растворение приводит к тем же результатам, что и повышение т-ры чистой жидкости. Исследования анизотропного рассеяния в молекулярно смешивающихся р-рах (хлорбензол — бромбензол, хлорбензол — йодбензол) подтверждают влияние ближнего ориентационного порядка на интенсивность этого рассеяния. На основе измеренной константы Релея для водн. р-ров небольших конц-ий рассчитана оптич. анизотропия молекул фенола, уксусной и масляной к-т. Результаты близки к литературным данным, рассчитанным из коэф. деполяризации пара. По полученным данным о зависимости интенсивности изотропного рассеяния от конц-ии р-ра делается вывод о мол. смешиваемости или несмешиваемости компонентов р-ра. В. Цукерман

49478. **О структуре и свойствах полуметаллов. XII. О кольцевой структуре высокомолекулярной серы.** Кребс (Über die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle. XII. Zur Ringstruktur des hochmolekularen Schwefels. Krebs H.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 12, 795—802 (нем.)

Приводятся и обсуждаются хим. и физ. данные, свидетельствующие о наличии преимущественно кольцевой структуры у Se и S в расплавленном состоянии. Оспариваются противоположные высказывания, имеющиеся в литературе. Подробно разбирается толкование измерений в работе Гарднера и Френкеля (РЖХим, 1957, 40331) по определению радикалоподобных групп атомов в расплавленной сере, выполненных методом парамагнитного резонанса, и дискутируется сделанное там заключение в пользу цепочечной модели. Обсуждается возможное возникновение разных форм в жидкой (и аморфной) сере. Часть XI см. РЖХим, 1958, 4071. Б. Пинес

49479. **Новый электронный метод измерения скорости ультразвука в жидкостях.** Рамачандра-Рао, Субба-Рао (A new electronic method for measuring ultrasonic velocities in liquids. Ramachandra, Rao B., Subba Rao K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 11, B483—B486 (англ.)

Описан новый метод определения скорости звука: исследуемая жидкость помещается между двумя параллельно расположенными кварцевыми преобразователями — излучателем и приемником. Излучатель соединен с генератором переменной частоты, приемник — с чувствительным вольтметром. Плавно изменяя частоту излучаемых колебаний, фиксируют частоты, при которых напряжение на приемнике имеет резкие максимумы, свидетельствующие о резонансных колебаниях столба жидкости, заключенного между преобразователями. Определяя 2 соседние разонансные частоты и зная расстояние между преобразователями, можно вычислить скорость звука в жидкости. Описано устройство измерительной камеры, методика измерений и приведены результаты определения скорости звука в 15 органич. жидкостях. Найденные величины скорости звука хорошо согласуются с литературными данными. Метод применим для изучения непрозрачных жидкостей. Б. Кудрявцев

49480. **Термические пластические последействия на отпечатках Виккерса в стекле.** Диль, Шульце (Thermische, plastische Nachwirkungen an Vickerseindrücken in Glas. Diehl W., Schulze R.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 5, 251—253 (нем.)

Посредством интерференционного микроскопа наблюдалось изменение формы и глубины отпечатков Виккерса. Было установлено, что при нагреве глубина отпечатков уменьшается тем сильнее, чем выше т-ра, и составляет в некоторых случаях до 6% от первоначальной. Эффект проявляется сильнее у чистых силикатных стекол и стекол с легкими катионами и слабее у стекол с тяжелыми катионами. Эффект объясняется местным изменением плотности при высоком давлении пирамиды Виккерса на стекло.

Л. Дмитриева

См. также: Термодинамика 49507, 49508. Межмол. взаимодействие 49285, 49324, 49826

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

49481. **Основные пути химического синтеза веществ необычного изотопного состава.** Рогинский С. З., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 411—422
Обзор. Библ. 45 назв. В. Левин

49482. **Ядерные реакции при высоких энергиях.** Чаккет (Nuclear reactions at high energies. Chackett K. F.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, 81, 616—628 (англ.)
Обзор. В. Левин

49483. **Институт разделения изотопов.** Беккер (Institut für Isotopentrennung. Becker E. W.), Atomwirtschaft, 1957, 2, № 12, 432, A230, A232 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются задачи Института разделения изотопов при реакторной станции в Карлсруэ. Наряду с общими проблемами Институтом будут поставлены работы по развитию методов разделения изотопов урана и производства тяжелой воды. Б. Каплан

49484. **Институт радиохимии (ядерной химии).** Зельман-Эггеберт (Institut für Radiochemie (Kernchemie). Seelmann-Eggebert W.), Atomwirtschaft, 1957, 2, № 12, 431, A230, A232 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводится программа работ Института радиохимии при реакторной станции в Карлсруэ, включающая вопросы исследования радиохим. процессов и использования радиоактивных индикаторов в различных областях химии. Б. Каплан

49485. Поглощение альфа-частиц в фильтровальной бумаге и в мембранных ультрафильтрах. Старчук, Кутцендерфер (Absorpce částic alfa ve filtračním papíře a v membránových ultrafiltrech. Starčuk Zenon, Kutzendörfer Jaroslav), Jaderná energie, 1957, 3, № 10, 290—292 (чешск.; рез. русск., англ.)

Измерялось поглощение α-частиц естественного радиоактивного аэрозоля (ЕРА) в фильтровальной бумаге ватман № 4 и в мембранных ультрафильтрах с целью определения конц-ии аэрозоля в воздухе. Отношение β- и α-активностей ЕРА, захваченного данным материалом, сравнивалось с таким же отношением для ЕРА, осевшего на коллекторе электрофильтра, где нет поглощения α-частиц. Поглощение достигало 10% в ультрафильтрах и 45% в фильтровальной бумаге. Приводятся ф-лы и численные значения функций для определения конц-ии радона в воздухе по σ-активности захваченного ЕГА. И. Звара

49486. Подвижность дейтрона в палладии под действием электрического поля. Вуканович (Покретљивост деутерона у паладијуму под дејствием електричног поља. Вукановић Владимир М.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 2, 81—86 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Ранее описанным методом (Coehn A., Jürgens H., Z. Phys., 1931, 71, 179) определялась подвижность дейтерия и водорода в Pd-проволоке под действием постоянного электрич. поля при силе тока 1,25—2,6 *а* и т-ре 25—26,5. Измерения проводились через период от 2 до 10 дней после растворения дейтерия или водорода в Pd методом наблюдения изменений электропроводности. В отличие от ранее опубликованных данных (Franzini T., Nuovo cimento, 1936, 13, 74), найдено, что подвижности обоих изотопов водорода различаются не более, чем на 15%. Б. Каплан

49487. Исследование ядерных изомеров In^{116}, образующихся при радиационном захвате медленных нейтронов. Капрон, Вандер-Стрихт (Etude des isomères nucléaires de l'indium 116 formés par la capture radiative des neutrons lents. Capron P. C., Vander Stricht A.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1957, Sér. 1, 71, № 3, 204—213 (франц.)

Определены периоды полураспада ядерных изомеров In^{116} (14,5 ± 0,4 сек. и 55,1 ± 0,27 мин.) и исследованы условия их образования из составного ядра. Установлено, что отношение активности In^{116m} (55 мин.): In^{116}, получающихся в процессе радиационного захвата, зависит от энергии нейтронов, участвующих в ядерной р-ции. Двумя методами (путем измерения среднеквадратичных расстояний миграции нейтронов и путем измерения коэф. поглощения нейтронов бором) установлено, что резонансные энергии нейтронов (РЭН) для обоих ядерных изомеров различаются между собой. Абсорбциометрич. методом определены РЭН In^{116m} 1,50 *эв* и In^{116} 1,67 *эв*. Б. Каплан

49488. Квадрупольные моменты четных изотопов осмия и лютеция 175. Берлович Э. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, № 6, 1522—1523

Измерен период полураспада 1-го возбужденного состояния ядра Os^{186} и вычислен внутренний квадрупольный момент этого ядра $Q_0 = (6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-24}$ *см*². Измерено время жизни 1-го возбужденного состояния ядра Lu^{175}. В этом случае $Q_0 \geqslant 6,8 \cdot 10^{-24}$ *см*². Н. Яшин

49489. Аномальные излучения некоторых радиоэлементов. Адер (Emissions anormales issues de quelques radioéléments. Ader Marie), Ann. phys., 1957, 2, № 9-10, 611—630 (франц.)

Разработан радиографич. метод исследования элементов со слабой радиоактивностью или особо редких ядерных явлений, основывающийся на введении в ядерную фотоэмульсию тонких капилляров с испытуемым в-вом. При исследовании р-ров солей или активных осадков Po, Th, Ra и RdAC были обнаружены отдельные чрезвычайно длинные следы (ЧДС) на ядерных пластинках, соответствующие пробегам > 60 *см* в воздухе. Установлена аналогия между энергетич. спектрами ЧДС на авторадиограммах Po и Pu. Доказывается, что ЧДС не вызваны вторичными ядерными р-циями. Б. Каплан

49490. Магнитные ионоисточники для электромагнитного сепаратора изотопов. Нильсен (The development of magnetic ion sources for an electromagnetic isotope separator. Nielsen K. O.), Nucl. Instrum., 1957, 1, № 6, 289—301 (англ.)

Описаны ионоисточники (И) магнитного типа, использовавшиеся в электромагнитном сепараторе изотопов. Из двух И для газов один имел эффективность порядка 5% (по Kr) и ток пучка 50—150 μ А. Для изотопов в виде твердых в-в разработан И со сменной разрядной камерой (РК) и печью для испарения. Одна из РК предназначена для работы с солями, упругость пара которых при т-ре < 700° составляет ~ 10^{-3} *мм* рт ст. Та же РК использована при работе с выносной печью для жидкостей и твердых в-в, имеющих давление пара при 100° ⩾ 10^{-1} *мм* рт. ст. Во избежание коррозии для работы с хлоридами до 750—900° была изготовлена вторая РК, где внутренние части из нержавеющей стали были заменены на детали из графита и пирофиллита. Третья РК аналогична второй, отличаясь от нее только потенциалом нижней выходной щели. Обсуждаются вопросы, связанные с поддержанием в РК оптимального давления. С. Катальников

49491. Приготовление безводных хлоридов редкоземельных элементов для электромагнитного сепаратора изотопов. Енсен (Note on the preparation of anhydrous rare-earth chlorides for the electromagnetic isotope separator. Jensen Bror Skytte), Nucl. Instrum., 1957, 1, № 6, 323 (англ.)

Хлориды Gd, Dy, Er, Yb и Lu готовят растворением в фарфоровом тигле соответствующих окислов (50—200 *мг*) в конц. р-ре HCl и упариванием р-ра вместе с добавленным в него NH_4Cl (**I**). Затем тигель помещают в трубку из стекла пирекс на слой I, и нагревают для удаления следов воды и отгонки I. Охлаждают трубку до комнатной т-ры в закрытом состоянии и извлекают тигель с полученным хлоридом. С. Катальников

49492. Экстракция как метод выделения и изучения радиоактивных элементов. Вдовенко В. М., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 145—154

Обзор. Библ. 34 назв. В. Левин

49493. Получение радиохимически чистого церия экстракцией растворителями. Керби (Preparation of radiochemically pure cerium by solvent extraction. Kirby H. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1599—1601 (англ.)

Радиохимически чистый Ce получался экстракцией 50%-ным бензольным р-ром трибутилфосфата (I) из насыщ. р-ра его нитрата. Для определения кол-в примесей Th и его продуктов распада использовались Th^{228} и Ra^{224}. I экстрагирует совместно Ce, Th, Ra остается в водн. фазе. Ce извлекается из органич. фазы 8 н. HNO_3. Азотнокислый р-р промывается I, насыщенным 8 н. HNO_3 и затем бензолом для удаления следов I. Выход Ce 80%. Л. Сазонов

49494. **Определение протактиния = 233. Мур, Рейнолдс** (Determination of protactinium = 233. Moore F. L., Reynolds S. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1596—1599 (англ.)

Предложен метод выделения Pa^{233} (I) из р-ров облученного нейтронами тория. I экстрагируется диизобутилкарбинолом (II) из 6 *M* HCl, содержащей 4% $H_2C_2O_4$ (чтобы воспрепятствовать экстракции Nb). Fe (3+) восстанавливают $SnCl_2$ до Fe (2+), которое не экстрагируется. Для удаления Sb^{125}, которая экстрагируется на 97% в виде Sb (5+) и несколько меньше в виде Sb (3+), I реэкстрагируется из II смесью 6 *M* H_2SO_4 и HF, а затем вновь экстрагируется II. Содержание Sb^{125} в этом случае составляет 0,04% первоначальной величины. В случае необходимости I может быть отмыт из II 8%-ной $H_2C_2O_4$. Метод может быть применен для определения тория активационным анализом. Исследованы также методы соосаждения I с различными осадками. $BaCl_2$ осаждает 80—95% I, $BaSO_4$ 20—80%, LaF_3 98%. Купферрат и йодат циркония и фтороцирконат бария количественно соосаждают I. Очищ. I был использован для изучения радиоактивных свойств. Период полураспада, измеренный на двух сцинтилляционных счетчиках и двух ионизационных камерах, равен 26,95 ± 0,06 дня. Основную интенсивность γ-лучи I имеют при 0,1 *Мэв*, несколько более слабую при 0,31 и 0,41 *Мэв*.

Л. Сазонов

49495. **Новые пути в изотопном анализе урана. Ловетт, Робертс** (New ways in isotopic analysis of uranium. Lovett J. E., Roberts J. O.), Nucleonics, 1957, 15, № 7, 72—75 (англ.)

Обзорная статья по методам изотопного анализа урана.

Л. Сазонов

49496. **Метод определения изотопного состава урановых образцов. Дерем, Феннинг** (A method of determining isotopic composition of uranium samples. Derham J., Fenning F. W. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, NR/R 834, 6 pp., ill.) (англ.)

Метод заключается в сравнении β-активности исследуемого образца с β-активностью образца, приготовленного из естественного U, которая определяется изотопами Th и Pa, образующимися при распаде U^{238} и U^{235}. Так как максим. энергия β-излучения UX_1 и UY составляет ⩽0,2 *Мэв* и потому оно может быть легко отфильтровано, то наблюдаемая β-активность будет принадлежать только UX_2. Эта активность пропорциональна содержанию U^{238} в образце. Определение уд. α-активности дает содержание U^{234} с достаточной точностью. U^{234} обладает наименьшим $T_{1/2}$ из присутствующих изотопов U. Чтобы избавиться от посторонних α- и β-излучателей, урановые образцы подвергают предварительной очистке эфирной экстракцией.

И. Реформатский

49497. **Реакции Сциларда — Чалмерса и связанные с ними процессы в окислах. I. Химическое состояние U^{239} в U_3O_8, облученной нейтронами. Атен, Берс, Грот. II. Химическое состояние метастабильного Pb^{204} в Pb_3O_4, облученной нейтронами. Атен, Схенк, Ом** (Szilard — Chalmers reactions and related processes in oxides. I. Chemical state of ^{239}U in neutron — irradiated U_3O_8. Aten A. H. W., Jr, Beers M. J., Groot D. C. de. II. Chemical state of metastable ^{204}Pb in neutron-irradiated Pb_3O_4. Aten A. H. W., Jr, Schenck P. A., Ohm H.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 159—160; 161—163 (англ.)

I. Определено отношение уд. активностей U^{239} в 4- и 6-валентном U, выделенном из U_3O_8 (I), облученной медленными нейтронами. После облучения I обрабатывали 40%-ной HF, причем в р-р переходил UO_2F_2 и осаждался UF_4 (II). Осадок II растворяли в смеси азотной и борной к-т. Обе фракции очищали экстракцией эфиром и реэкстракцией водой, затем следовало осаждение аммиаком и прокаливание осадка до I для приготовления образца для счета. Уд. активности обеих фракций равна. Это означает, что кристаллич. решетка I возвращается после возмущения к прежнему состоянию. Показано, что между UO_2^{2+} в р-ре и II в осадке не происходит изотопного обмена.

II. Определено отношение уд. активностей Pb^{204m} в 2- и 4-валентном Pb, выделенном из Pb_3O_4 (III), облученной быстрыми нейтронами (получены на синхротроне бомбардировкой Be- мишени дейтронами с энергией 26 *Мэв*). Облученную III растворяли в лед. уксусной к-те, р-р вливали при перемешивании в 12 *M* KOH. При малой конц-ии Pb PbO_2 не выпадает и не происходит изотопного обмена. Добавлением $Ba(OH)_2$ осаждали Ba_2PbO_4 (IV), который отфильтровывали и переводили снова в р-р действием K_2CO_3. Повторяли осаждение и окончательно готовили из IV $PbSO_4$ (V) для измерения активности. Из фильтрата после отделения IV осаждали PbS и окисляли его HNO_3 до V. Уд. активности фракций 2- и 4-валентного Pb оказались равными. Авторы отмечают, что в отличие от I, в кристаллич. решетке III ионы различной валентности занимают разное положение.

И. Звара

49498. **Изотопный анализ свинца без предварительной химической подготовки минерала. Зыков С. И., Ступникова Н. И.**, Геохимия, 1957, № 5, 430—434 (рез. англ.)

Предложен метод изотопного анализа Pb с применением циркониево-силикатного эмиттера. При содержании Pb ⩽0,1% необходимо хим. выделение, для минералов с большим содержанием (галенит, уранинит, урановая смолка, ортит, виикит и монацит) выделения не требуется и достаточно хорошо истертый образец смешанный с эмиттером, наносится на W-ленту. Для проведения определения достаточно 3 γ Pb. Найденный изотопный состав не отличается от состава, определенного другими методами и на больших кол-вах.

Л. Сазонов

49499. **Влияние изотопов кислорода при анализе изотопов плутония с применением ионного пучка окиси плутония в масс-спектрометре для твердых образцов. Холл, Палмер** (The effect of oxygen isotopes in the analysis of plutonium isotopes using plutonium oxide ion beams in the solid source mass spectrometer. Hall G. R., Palmer G. H. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, N C/R 1150, 6 pp., 1 p., ill.) (англ.)

Выведены ур-ния, позволяющие вычислять поправки к наблюдаемым высотам пиков, относящихся к изотопам Pu^{240} и Pu^{241} на масс-спектрограмме, снятой по образцам Pu, нанесенным на нить накала в виде р-ра нитрата Pu. Вследствие наличия в ионе NO_3^- изотопов O при разложении нитрата Pu на нагретой нити вместо ионов Pu^+ образуются в подавляющем кол-ве ионы PuO_2^+ и PuO^+, содержащие в различной комбинации изотопы O^{16}, O^{17} и O^{18} в соединении с Pu^{239}, Pu^{240} и Pu^{241}. Это обстоятельство и является причиной сложного состава пучков ионов PuO_2^+ и PuO^+, а следовательно, и причиной завышенной высоты пиков, относящихся к Pu^{240} и Pu^{241}. Вычисление по выведенным ур-ниям показало, что для образцов Pu, содержащих ∼2% Pu^{240} и ∼0,15% Pu^{241} высота пиков ионов PuO_2^+ с массой 272 и 273 обусловлена на 4% ионами $[Pu^{239}O^{16}O^{17}]^+$ и на 75% ионами $[Pu^{239}O^{16}O^{18}]^+$, $[Pu^{239}O^{17}O^{17}]^+$ и $[Pu^{240}O^{16}O^{17}]^+$ соответственно, а высота пиков ионов PuO^+ с массами 256 и 257 обусловлена на 2% ионами $[Pu^{239}O^{17}]^+$ и на 50%

ионами $[Pu^{239}O^{18}]^+$ и $[Pu^{240}O^{17}]^+$ соответственно. Вычисленное из этих данных истинное содержание изотопов Pu^{240} и Pu^{241} в образце Pu по пикам PuO_2^+ и PuO^+ оказалось равным для Pu^{240} 2,07 ± 0,05% и 2,16 ± 0,07%, а для Pu^{241} 0,14(+0,01; —0,02) % и 0,19 (+0,03; —0,05) % соответственно. Последние 2 величины без поправки имеют значения ~0,56 и ~0,40% соответственно. Таких больших поправок можно избежать при наличии более чувствительного детектора, чтобы производить измерения по ионам Pu^+. А. Горюнов

49500. Изотопные эффекты в газо-жидкостной хроматографии. Уилзбак, Рис (Isotope effects in gas-liquid chromatography. Wilzbach Kenneth E., Riesz Peter), Science, 1957, **126**, № 3277, 748—749 (англ.)

На колонке длиной 4 *м* с додецилфталатом при 53° и скорости тока He 45 *мл/мин* разделены циклогексаны C_6H_{12} (I) и C_6D_{12} (II). Число теоретич. тарелок ~ 2400. Отношение кажущихся удерживающих объемов V_{II} / V_I равно в согласии с теорией отношению давлений пара I и II 1,08. При тритировании циклогексана *V* уменьшился на 5%; это указывает на то, что в молекулу C_6H_{12} введено 3 атома H^3. Б. Анваер

49501. Методы изучения диффузии при помощи радиоактивных изотопов. Чадек, Янда (Metody studia difuse pomocí radioaktivních isotopů. Čadek Josef, Janda Emil), Hutnické listy, 1957, **12**, № 11, 1008—1020 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Критический обзор методов измерения коэф. диффузии в твердой фазе, с применением радиоактивных изотопов. Библ. 55 назв. И. Звара

49502. Применение радиоактивных элементов при исследовании металлов высокой чистоты. Альбер (Applications des radioéléments au problème des métaux de très haute pureté. Albert Ph.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 2, 275—286 (франц.; рез. англ., исп.)

Исследована кинетика удаления следов C из чистого железа при отжиге в H_2. Опыты велись с образцами с 0,010—0,040% C, меченного C^{14}. Активность газовой смеси, содержащей $C^{14}O_2$, определялась Г. — М.-счетчиком; изменение ее со временем пропорционально скорости удаления C. Получены кривые кинетики удаления C для 600, 700 и 900°; в последнем случае удалось снизить содержание C до 0,00001%. Описано применение метода авторадиографии для определения следов примесей (П) в чистых металлах. Исследование алюминия чистотой 99,998 и 99,999% обнаружило сегрегацию П в междендритных участках. Разработаны методы определения П Na, Cu, Ga и Mn в образцах чистого алюминия путем их активации тепловыми нейтронами в реакторе в течение 60 час. и последующего растворения и разделения. Этим методом удавалось анализировать алюминий, очищенный зонной плавкой, чистотой 99,999%, и чистое железо. Путем ядерной р-ции $C_6^{12}(d, n)N_7^{13}$, осуществленной в циклотроне, с последующим отделением активированного азота легко удавалось определять П 0,0001% C в железе. Д. Агеева

49503. Изучение радиоактивности неметаллических включений в стали при электролизе. Цеханский М. И., Шишкина Н. И., Хуснояров К. Б., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1440—1442

Исследовалась степень загрязнения кипящей стали неметаллич. включениями (НВ), вносимыми сифонным припасом во время разливки. В качестве индикатора использовался Ca^{45}, вводимый в огнеупоры. НВ выделялись электролитич. методом с последующим разрушением карбидов. Кол-во НВ, образовавшихся в результате разрушения огнеупоров, не превышало 2,8%. Измерялась радиоактивность НВ до и после электролитич. выделения. Шлак с поверхности металла в изложнице, близко совпадающий по составу с НВ, а также НВ, извлеченные из металла механич. путем, подвергались обработке различными электролитами. В нейтр. электролите (3% $FeSO_4$ + 0,5% сегнетовой соли + 0,5% NaCl) шлак и НВ частично растворяются и теряют 9—18% радиоактивности, при обработке кислыми электролитами потери еще больше. Авторы заключают, что общепринятая методика электролитич. выделения НВ в данном случае непригодна, так как дает заниженные результаты вследствие растворения соединений Ca при электролизе. Е. Вахов

49504 К. Радиоактивные изотопы. Их приготовление и применение. Шмейзер (Radioaktive Isotope. Ihre Herstellung und Anwendung. Schmeiser Kurt. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1957, XI, 246 S., ill., 48.60 DM) (нем.)

49505 К. Методы работы с радиоизотопами в лаборатории. Фэрс, Паркс (Radioisotope laboratory techniques. Faires Ronald Arthur, Parkes Bertram Hasloch. London, Newnes, 1958, 1957, xii, 244 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

49506 К. Дозиметрия ионизирующих излучений. Изд. 2-е, перераб. Аглинцев К. К. М., Гостехиздат, 1957, 503 стр., илл., 18 р. 60 к.

См. также: Получение 50121. Ядерные св-ва 49269, 49271, 49273—49277, 49279. Введение в молекулу 49797, 50453, 50454. Изотопные эффекты 49334. Изотопный обмен 49619. Измерение активности 50120, 50122, 50123. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 49609, 49610, 49615, 49626, 49654, 49733, 49755, 50201, 50202; строения хим. соединений 49833, 50199; в физ.-хим. исследованиях 49405, 49450; в биохимии: D 18998Бх, 19060Бх; C^{14} 18893Бх, 18921Бх, 19463Бх, 19483Бх, 19597Бх, 19704Бх, 19714Бх, 19844Бх, 19963Бх; 19983Бх; N^{15} 19679Бх; F^{18} 18930Бх; O^{18} 19039Бх; Na^{24} 19766Бх; P^{32} 19020Бх, 19540Бх, 19570Бх, 19717Бх, 19861Бх, 20018Бх; S^{35} 19552Бх, 19600Бх, 19607Бх, 19696Бх, 19697Бх; Fe^{59} 19724Бх, 19727Бх, 19905Бх; Co^{60} 19599Бх, 19601Бх; Sr^{90} 19602Бх; Mo^{99} 19283Бх; J^{131} 19134Бх, 19547Бх, 19778Бх, 19797—19802Бх, 19805Бх, 19981Бх; Cs^{134} 19559Бх; общие вопросы 19285Бх, 19470Бх, 19504Бх, 19566Бх, 20229Бх; в пром-сти 50745; в аналитич. химии 49972, 50028, 50049, 50056. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 50833. Изотопы в геохимии 49860, 49861, 49866. Защита от излучений 50790. Радиоактивн. отходы 50789. Диаграмма состояния H—D 49551. Расслаивание в системе тяжелая вода — дейтерофенол 49590. Получение трансурановых элементов 49790. Лаборатории для работы с радиоактивными веществами 50119.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

49507. Необратимые процессы и флуктуации. Сайто (Irreversible processes and fluctuations. Saitô Nobuhiko), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 12, 1321—1326 (англ.)

Рассматривается система с постоянной энергией, характеризующаяся набором величин α_i, $i = 1, 2, \ldots, N$, таких, что в состоянии равновесия все $\alpha_i = 0$. Отклонение энтропии от равновесного значения определяется формой $\Delta S = -(1/2)\sum_{i,k=1}^{N} g_{ik}\alpha_i\alpha_k$, $g_{ik} = g_{ki}$, а ско-

рость изменения величин α_i со **временем** — соотношением $\dot{\alpha}_i = \Sigma_{k=1}^{N} L_{ik} F_k$, где $F_k = \partial \Delta S / \partial \alpha_k = -\Sigma_{i=1}^{N} g_{ik} \alpha_i$. Если через R_{ik} обозначить элементы матрицы, обратной матрице L_{ik}, то $\Sigma_i R_{ik} \dot{\alpha}_k = F_i$ (1). Предполагается, что феноменологич. ур-ния, записанные в виде (1), представляют собой результат усреднения некоторых других ур-ний, которые до усреднения имеют вид $\Sigma_{k=1}^{N} R_{ik} \dot{\alpha}_k = F_i + X_i$; при этом флуктуационные силы X_i обладают свойствами: 1) $\langle X_i \rangle = 0$, 2) $\langle X_i(t) X_j \times (t+\tau) \rangle = b_{ij} \delta(\tau)$, $b_{ij} = b_{ji}$, 3) распределение величин X_i является гауссовым: $P(X_1, X_2, \ldots, X_N) = (2\pi)^{-N/2} \| b \|^{-1/2} \exp \{ -\Sigma_{i,k} B_{ik} X_i X_k / 2 \| b \| \}$, где $\| b \|$ — определитель из элементов матрицы b_{ik} и матрица $a_{ik} = B_{ik} / \| b \|$ обратна матрице b_{ik}. Вводится лагранжиан $\mathscr{L} = (1/2) \Sigma_{i,k} \alpha_{ik} X_i X_k$ и гамильтониан $\mathscr{H} = \Sigma \pi_i \dot{\alpha}_i - \mathscr{L}$, где π_i — обобщенные импульсы $\pi_i = \partial \mathscr{L} / \partial \dot{\alpha}_i$. Ур-ние Фоккера — Планка получается путем «квантования», т. е. перехода $\pi_i \rightarrow \partial / \partial \alpha_i$, и имеет вид $\partial W / \partial t = \mathscr{H} (-\partial / \partial \alpha_i, \alpha) W$. Из изложенного формализма вытекают ур-ния Найквиста (Nyquist H., Phys. Rev., 1928, 32, 110), принцип наименьшей диссипации энергии (РЖХим, 1955, 39693) и полученные ранее соотношения (Hashitsume N., Prog. Theoret. Phys., 1952, 8, 461; РЖХим, 1957, 27530). Соотношения $L_{ik} = L_{ki}$ являются следствиями соотношений $b_{ik} = b_{ki}$. Отдельно рассмотрен случай β-переменных (Casimir H.B.G., Rev. Mod. Phys., 1945, 17, 343). Для случая двух слабо связанных систем показано, что энтропия в среднем не убывает. Дана критика теории Попова и Караниколова (РЖХим, 1956, 3363—3366). А. Алмазов

49508. **О необратимых процессах. К а с у я,** Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 4, 460—464 (японск.)

49509. **Квазитермодинамика системы с неравновесной поверхностью раздела. I. Плоская поверхность раздела. К о н д о (K o n d o S o h e i),** Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 926—939 (японск.; рез. англ.)

По методу, описанному ранее (Defay R., J. Phys. Chem., 1949, 46, 375), развита квазитермодинамика системы с неравновесной плоской поверхностью раздела. Рассматривается система, состоящая из многих тонких гомог. слоев, параллельных поверхности раздела и термодинамич. изменения состояния в каждом слое. Из резюме автора

49510. **Конфигурационные функции распределения бинарных твердых растворов. В а н Д е - м о у, С ю й Ю н - х у а н ь, Ч ж а н Ц з у н - с ю й (W a n g T e h - m o u, H s ü H o u - c h a n g, C h a n g T s u n g - s u i),** Ули сюэбао, Acta phys. sinica, 1957, 13, № 6, 525—542 (кит.; рез. англ.)

Продолжение исследования (РЖФиз, 1957, 19931) о применении теории Мейера газовой смеси двух компонентов к твердому р-ру AB. Предложен приближенный метод вычисления свободной энергии твердого р-ра. Метод распространяется на решетки различной структуры, на число компонентов >2, на случай взаимодействия между ближайшими соседями и др. Из резюме авторов

49511. **Свободная энергия твердого раствора с гранецентрированной кубической решеткой. Д и н Х о у - ч а н, Ц я о Д э н - ц з я н, Ч ж а н Ц з у н - с у й (T i n H o u - c h a n g, T s i a o T u n g - k i a n g, C h a n g T s u n g - s u i),** Ули сюэбао, Acta phys. sinica, 1957, 13, № 6, 515—524 (кит.; рез. англ.)

Приложение метода Кирквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1938, 6, 70) к вычислению конфигурационной свободной энергии твердого р-ра AB_3 с гранецентрированной куб. решеткой. Из резюме авторов

49512. **Низкотемпературное поведение и дисперсионные соотношения для гранецентрированных кубических металлов. Х о р т о н, Ш и ф ф** (Low-temperature behavior and dispersion relations of face-centered cubic metals. **H o r t o n G. K., S c h i f f H.**), Phys. Rev., 1956, **104**, № 1, 32—36 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 22553.

49513. **Метод Хаустона и его приложение к расчету характеристических температур кубических кристаллов. Б е т с, Б х а т н я, У а й м а н** (Houston's method and its application to the calculation of characteristic temperatures of cubic crystals. **B e t t s D. D., B h a t i a A. B., W y m a n M a x**), Phys. Rev., 1956, **104**, № 1, 37—42 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 22555.

49514. **Теплоемкость KCl. К у ч е р Т. И.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 1, 152

Вычислена теплоемкость C_v кристалла KCl для 16 точек в интервале 10,89—267,6° K. При определении C_v использованы значения собственных частот KCl, рассчитанные автором ранее (РЖХим, 1954, 15983; 1958, 45750) с учетом деформации ионов решетки, а также различия масс ионов K и Cl. Деформация ионов учитывалась по методу Толпыго (РЖХим, 1955, 48366; 1956, 31813). Для низких т-р C_v получилась несколько завышенной. А. Золотаревский

49515. **Дебаевские характеристические температуры некоторых некубических кристаллов. Б е т с, Б х а т и я, Х о р т о н** (Debye characteristic temperatures of certain noncubic crystals. **B e t t s D. D., B h a t i a A. B., H o r t o n G. K.**), Phys. Rev., 1956, **104**, № 1, 43—47 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 22554.

49516. **Ячеечная теория и закон соответственных состояний. К о г у р,** Буссэйрон кэнкю, 1957, **2**, № 2 (III), 192—196 (японск.)

49517. **Нестехиометрические клатратные соединения воды. Б а р р е р, С т ю а р т** (Non-sticheiometric clathrate compounds of water. **B a r r e r R. M., S t u a r t W. I.**), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1233, 172—189 (англ.)

На основе статистич. термодинамики рассмотрены свойства клатратных соединений (КС) воды. Этот метод является развитием метода, примененного ранее (РЖХим, 1957, 22033, 43776) для исследования КС β-гидрохинона. При расчете равновесий авторы исходят из того, что имеются 2 типа решетки воды (von Stackelberg M., Muller H. R., Naturwissenschaften, 1951, 38, 456; 1952, **39**, 20) и, соответственно, 2 рода различающихся размерами полостей внедрения молекул, образующих твердые гидраты нестехиометрич. состава. Состав гидратов определяется стерич. условиями. Выведены выражения для свободной энергии 2- и 3-фазовых равновесий, хим. потенциалов компонентов клатратной структуры и теплоты р-ций (ΔH) образования КС. Дана оценка значений ΔH (*кал/моль*) гидратов, образуемых CCl_4 (—340), $CHCl_3$ (—520), CH_2Cl_2 (—600), CH_3J (—780) и теплот внедрения различных газов (Kr, Xe, CH_4, C_2H_6, N_2O, CO_2 и др.); результаты соответствуют имеющимся термохим. данным. Рассмотрено стабилизирующее действие «вспомогательных» газов при различных давлениях (РЖХим, 1956, 25387, 25388, 49976), растворимость в воде и образование гидратов, вычислены константы равновесия для окклюзии Ar, Kr и Xe и крит. состав клатратных фаз. Указаны структурные типы КС, образуемых различными молекулами, давления диссоциации (крит. давления образования) и условия селективного разделения газовых смесей, в том числе углеводородных. А. Золотаревский

49518. Минимум сопротивления магния. Теплоемкость между 3 и 13° К. Логан, Клемент, Джефферс (Resistance minimum of magnesium: heat capacity between 3° K and 13° K. Logan J. K., Clement J. R., Jeffers H. R.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1435—1437 (англ.)

Модифицированным импульсным методом измерена теплоемкость двух образцов Mg, один из которых (I) содержал 0,043% Mn, а другой (II) 0,013% Fe. Несмотря на то, что проводящие свойства I и II заметно отличаются друг от друга, какого-либо систематич. расхождения в пределах точности эксперимента (5%) у их теплоемкостей не обнаружено. Коэф. из ф-лы для электронной темплоемкости получен равным $1{,}28 \cdot 10^{-3}$ *дж/г-атом град*^{2}; дебаевская т-ра Θ равна 390° К. Эти результаты согласуются с предыдущими исследованиями (РЖФиз, 1956, 13060). По мнению авторов обнаруженный у II при 4,5° К минимум сопротивления обусловлен аномалией температурной зависимости средней длины свободного пробега, а не изменением эффективного числа электронов зоны проводимости. См. также РЖХим, 1958, 49439—49441.

Д. Белащенко

49519. Исследование теплоемкости c_v воды и водяного пара вблизи пограничной кривой, включая критическую область. Амирханов Х. И., Керимов А. М., Теплоэнергетика, 1957, № 9, 68—72, 2 (рез. англ.)

Исследование проведено в широком интервале давлений и т-р. Подробно описаны аппаратура и методика измерений. Обнаружена крит. область состояния воды, в пределах которой теплоемкость c_v при переходе из 2-фазного состояния в 1-фазное изменяется непрерывно. Найденная область расположена в интервале уд. объемов от $v_1 = 2{,}41$ *см*^{3}*/г* до $v_2 = 4{,}16$ *см*^{3}*/г*. Температурный интервал области составляет несколько градусов, причем в крит. точке он достигает максим. значения (4,5°). Установлен ход теплоемкости c_v по крит. изотерме и по изотермам выше критической. По максим. значению c_v при переходе из 2-фазной системы в 1-фазную найден крит. уд. объем $v_{ik} = 3{,}23$ *см*^{3}*/г*.

В. Реутский

49520. О методах оценки точности уравнений теплоемкости кристаллических неорганических веществ при высоких температурах. Ландия Н. А., Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 15—23 (рез. груз.)

Предлагается избрать за точность ур-ний теплоемкости, полученных из расчетных значений C_p или экстраполяцией, применением аналогии и т. д.: а) расхождения в значениях $H_T - H_{298}$ табличных и полученных из исследуемого ур-ния в процентах $p' = \left\{\left[H_T - H_{298} - \int_{298}^{T} C_p dT\right] / (H_T - H_{298})\right\} \cdot 100\%$ и б) расхождения в значениях $H_T - H_{298} - T(S_T - S_{298})$ в процентах от $H_T - H_{298}$ $p'' = \left\{(H_T - H_{298}) - \int_{298}^{T} C_p dT - T\left[(S_T - S_{298}) - \int_{298}^{T} (C_p / T)\, dT\right]\right\} / (H_T - H_{298}) \cdot 100\%$. Отмечается, что примененный ранее способ оценки точности предлагаемых методов расчета C_p (Ж. физ. химии, 1951, 25, 297; РЖХим, 1954, 1⁄254) нельзя считать достаточно надежным и сопоставление надо проводить не между величинами C_p, а между разностями ΔH_T при разных т-рах. Значения $H_T - H_{298}$ и $S_T - S_{298}$ берутся из таблиц. Величина p'' соответствует ошибке в величине ΔF, вызванной неточностью ур-ния C_p.

Л. Резницкий

49521. Несколько примеров практического применения энтропийного способа расчета теплоемкости кристаллических неорганических веществ при высоких температурах. Ландия Н. А., Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 24—36 (рез. груз.)

Разработана схема расчета теплоемкостей кристаллич. неорганич. в-в при высоких т-рах и приведены примеры применения схемы к различным классам соединений. Погрешность расчета $\leqslant 5\%$.

Л. Резницкий

49522. Сольватация ионов в растворах электролитов. IV. Правило термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского и теплота сольватации протона. Мищенко К. П., Подгорная Е. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 468—469

Линейная экстраполяция зависимости теплоты гидратации ионов щел. металлов от логарифма порядкового номера элементов приводит к значению ~ 155 *ккал/г-ион* для теплоты р-ции H^+ (газ) + H_2O (жидк.) = H_3O^+, что хорошо согласуется с литературными данными. Часть III см. РЖХим, 1956, 32079.

В. С.

49523. О термохимической логарифмике. Шишкин В. П., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 6, 1414—1416

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1953, 6151; 1955, 203; 1956, 38952, 46308; 1957, 22239; пред. реф.

О. Г.

49524. Расчет равновесия гидратации этилена. Мюллер, Ватерман (Calcul de l'équilibre d'hydratation de l'éthylène. Muller J., Waterman H. I.), Génie chim., 1957, 78, № 6, 173—186 (франц.; рез. исп., англ.)

На основании данных Россини для свободной энергии (свободной энтальпии) образования этилена, H_2O и C_2H_5OH вычислена константа равновесия K_f, выраженная через летучести. Комбинируя K_f с коэф. активности газов φ, можно рассчитать константу равновесия K_p, выраженную через давления. Ур-ния $K_f = K_\varphi \cdot K_p$ и $\varphi = f/p$ (где f — летучесть, p — давление) дают непосредственно парц. давление и конц-ию газов при равновесии. Конверсия C_2H_4 (при равновесии) рассчитана в интервале 200—325° при давл. 20—100 *ат* и мольных отношениях C_2H_4/H_2O 1,0—4,0. Определено содержание C_2H_5OH (в вес.%) в равновесной смеси при 200—325°, давл. 20, 50 и 100 *ат* и мольных отношениях $C_2H_4 : H_2O$ 1, 2 и 4. Для C_2H_4 значения φ вычислены с помощью общих диаграмм летучести, а для H_2O и C_2H_5OH — посредством ур-ния состояния Бертело. С целью сравнения часть значений φ C_2H_4 рассчитана по ур-нию состояния Бертело, а часть значений φ для C_2H_4, H_2O и C_2H_5OH определена по ур-ниям состояния Редлиха и универсальных кривых Ньютона.

Ш. Заалишвили

49525. Равновесие между углеродом и кислородом в расплавленном железе, насыщенном углеродом. I. Матоба, Банья (Matoba Sachio, Banya Shiro), Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, 43, № 8, 790—796 (японск.; рез. англ.)

Равновесие изучено в интервале 1300—1600° при плавлении сплавов Fe — C в графитовом тигле в атмосфере CO и CO_2 в равновесии с C, уменьшающим коэф. активности O_2 в расплавленном Fe. Найдено: для растворимости графита $\underline{C}\,\% = 1{,}23 + 2{,}69 \cdot 10^{-3}\, t°$ C; для равновесия C(газ) + $\underline{O}$ = CO $\lg K_3^{C} (= P_{CO} / \underline{O}\,\%) = 1{,}556 / T + 1{,}658$. Для равновесия $\underline{O}$ + CO = CO_2 (C — насыщение) $\lg K_2^{C} \times (= P_{CO_2} / P_{CO} \underline{O}\,\%) = 9{,}961 / T - 7{,}162$ и для равновесия $\underline{C} + \underline{O}$ = CO (C — насыщение) $\lg K_4^{C} (= P_{CO} / \underline{C}\,\% \cdot \underline{O}\,\%) = 2{,}239 / T + 0{,}5513$ (черта под символом элемента указывает, что он находится в растворенном состоянии в Fe).

Резюме авторов

49526. Распределение кислорода и активность его в фазах хромсодержащей жидкой системы железо—

основной шлак. **Пастухов А. И.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 11, 49—59

Изучение равновесия между хромсодержащим металлом и шлаком при 1570—1630° показывает, что коэф. активности кислорода в железе $\gamma_0 \approx 1$. Зависимость константы распределения кислорода K_0 от состава отыскивалась графоаналитич. методом. При этом допускалось одновременное присутствие в шлаке ионов $Cr_2O_4^{2-}$ и Cr^{2+}. lg K_0 уменьшается с понижением ионной доли кислорода $N_{O^{2-}} \cdot \gamma_{FeO}$ в хромсодержащем основном шлаке >1, не зависит от т-ры и увеличивается с уменьшением $N_{O^{2-}}$. Б. Лепинских

49527. **Термодинамические свойства хлорида титана. Олтман, Фарбер, Мейсон** (Thermodynamic properties of the titanium chlorides. **Altman David, Farber Molton, Mason David M.**), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 531—536 (англ.)

Используя ранее опубликованные (РЖХим, 1956, 21927; 1957, 43977, 47323, 47324) эксперим. данные, авторы рассчитали стандартные энтальпии образования ($\Delta H_{f,298}$, *ккал/моль*, первое число) и энтропии (S°_{298}, энтр. ед., второе число): $TiCl_4$ (жидк.) — 191,2; $TiCl_4$ (газ) — 181,6; $TiCl_3$ (крист.) — 170,7; 34,4; $TiCl_3$ (газ) — 128,7; 74,9; $TiCl_2$ (крист.) — 120,6; 24,7; $TiCl_2$ (газ) — 69,4; 65,9. Для TiCl (газ) вычислено значение $S_{298}{}^0 =$ = 56,1 энтр. ед. (с использованием вибрационной частоты 456 *см*$^{-1}$ и длины связи 2,2 А). Рассчитана теплоемкость всех указанных соединений (в состоянии идеального газа) в интервале 300—2000° K.

Резюме авторов

49528. **К вопросу об энтальпии образования карбонила никеля. Ормонт Б. Ф., Смагина Е. И.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 279—280

Результаты определения энтальпии образования жидкого $Ni(CO)_4$ (РЖХим, 1956, 6363) $\Delta H^\circ_{f,298} = -47,3$ *ккал/моль* дают для энтальпии образования газообразного $Ni(CO)_4$ $\Delta H^\circ_{f,298}$ (газ) $= -39,1$ *ккал/моль*, если принять для энтальпии испарения $Ni(CO)_4$ 7 *ккал/моль* и для NiO $\Delta H^\circ_{f,298} = -57,3$ *ккал, моль* (РЖХим, 1955, 11277; 1957, 18445). Последняя величина совпадает в пределах точности эксперимента ($\pm 0,5$ *ккал/моль*) со значением $\Delta H^\circ_{f,298}$ (газ) $= -39,6$, полученным Фишером и др. (РЖХим, 1958, 350), и превышает на 5,1 *ккал* значение (— 36,9 *ккал/моль*), данное для этой величины Спайсом и др. (РЖХим, 1956, 53873). Таким образом, указание на расхождение результатов авторов и Фишера и др. (РЖХим, 1958, 350) основано на недоразумении.

В. С.

49529. **Теплоты испарения веществ с водородной связью. Бонди, Симкин** (Heats of vaporization of hydrogenbonded substnaces. **Bondi A., Simkin Donald J.**), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 4, 473—479 (англ.)

Предложен новый метод вычисления теплоты испарения соединений, содержащих гидроксильные группы. Метод основан на предположении, что теплота испарения включает член, отвечающий дисперсионной энергии взаимодействия (ΔH^*) и инкремент водородной связи, δ(OH), по величине близкий к прочности водородной связи. Значение ΔH^* вычисляется из данных по теплоте испарения в-в с эквиструктурой (гомоморфных, напр. этан и метанол, толуол и фенол). Приведены правила вычисления δ(OH), основанные на том, что изменение δ(OH) с т-рой укладывается на одну прямую для различных спиртов. Точность метода оценивается в $\pm 0,5$ *ккал/моль*. Метод применим к вычислению теплот испарения алифатич. и ароматич. спиртов, эфиров гликоля и дигликоля, салицилового альдегида и других соединений, содержащих группы OH.

А. Золотаревский

49530. **Теплота реакции сульфохлорирования высокомолекулярных алканов с неразветвленной цепью. Гейзелер, Нагель** (Über die Reaktionswärme der Sulfochlorierung höhermolekularer geradkettiger Alkane. **Geiseler Gerhard, Nagel Hans-Dieter**), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 204—211 (нем.)

Измерены теплоты р-ции хлорирования и сульфохлорирования *н*-додекана. Описаны аппаратура и методика работы. Из калориметрич. данных вычислена теплота р-ции монозамещения в отсутствие р-рителя для хлорирования —35,7 *ккал/моль*, для сульфохлорирования —39,3 *ккал/моль*. Продукт р-ции состоит из продуктов монозамещения первично связанного водорода (8,5%) и вторично связанного водорода (91,5%).

А. Золотаревский

49531. **Теплоты реакции органических галоидных соединений. IX. Каталитическое гидрирование винил- и перфторвинилбромида. Лэчер, Кьянпур, Монтгомери, Недлер, Парк. X. Теплоты гидробромирования циклопропана и пропилена в паровой фазе. Лэчер, Кьянпур, Парк** (Reaction heats of organic halogen compounds. IX. The catalytic hydrogenation of vinyl and perfluorovinyl bromide. **Lacher J. R., Kianpour A., Montgomery P., Knedler H., Park J. D.** X. Vapor phase heats of hydrobromination of cyclopropane and propylene. **Lacher J. R., Kianpour A., Park J. D.**), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 8, 1124—1125, 1125—1126 (англ.)

IX. Проведено гидрирование $CH_2 = CH_2Br$ (I) и $CF_2 = CFBr$ (II) в присутствии катализатора, содержащего 2,5 вес.% Pd на угле. Описан способ приготовления катализатора. Гидрирование I до C_2H_6 протекает количественно, что позволило произвести калориметрич. измерения. Вычислены теплоты р-ций при 25° ($-\Delta H$, *ккал/моль*): $C_2H_3Br + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + HBr$ (47,61); 2C (графит) $+ {}^3/_2H_2 + {}^1/_2Br_2$ (жидк.) $\rightarrow C_2H_3Br$ (—18,68); $CH_2 = CHBr + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2 + HBr$ (14,88). В случае с II активность катализатора менялась, и точных калориметрич. данных не было получено.

X. Повторно измерены теплоты гидробромирования пропилена (III) и циклопропана (IV) в паровой фазе (Lacher J. R., Park J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 331). Получены значения теплот р-ции при 128° (*ккал/моль*). Для **III** $\Delta H = -20,43 \pm 0,15$; продукт р-ции: 99,7% *н*-пропилбромида, 0,3% изопропилбромида. Для **IV** $\Delta H = -25,79 \pm 0,32$; продукт р-ции: 98,5% изопропилбромида, 1,5% *н*-пропилбромида. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 45895.

А. Золотаревский

49532. **Тепловые эффекты при плавлении в системе свинец — олово — висмут. 1. Диаграмма равновесия тройной системы Pb — Sn — Bi. Гершман Р. Б.** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 1, 12—18 (рез. англ.)

Приведены результаты эксперим. определения зависимости теплоемкость (*C*) — т-ра для 48 сплавов Pb-Sn-Bi. По т-рам скачков *C* построены политермич. сечения диаграммы состояния системы Pb — Sn — Bi, отвечающие 7 фиксированным конц-иям Bi в сплавах. В пределах данного сечения границы фаз установлены по эксперим. данным о конц. зависимости эвтектич. и перитектич. теплот сплавов. По политермич. сечениям построено сечение тройной диаграммы при комнатной т-ре, удовлетворительно согласующееся с известной из литературы диаграммой.

В. Гейдерих

49533. **Исследование электролита для сухих элементов. Часть 9. Теплота реакции образования комплекса цинкаммина. Такахаси, Сасаки** (**Takahashi Takehiko, Sasaki Kumazo**), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 3, 118—122, E-25—E-26 (японск.; рез. англ.)

Измерены калориметрически при 22—25° теплоты образования цинкхлор- и цинкамминокомплексов. Для р-ции Zn (тв.) $+ 2NH_4Cl$ (25%) $= Zn(NH_3)_2Cl_2(aq) +$

$+ H_2$ (газ) вычислены (*ккал/моль*) $\Delta H = -16{,}5$; $\Delta F_{298} = -20{,}6$. Для р-ции Zn (тв.) + N_2 (газ) + $3H_2$ (газ) + Cl_2 (газ) = $Zn(NH_3)_2Cl_2$ (тв.) $\Delta H = -163{,}5$; $\Delta F^0_{298} = -120{,}3$; $S^0_{298} = 57{,}7$ энтр. ед. Часть 8 см. РЖХим, 1958, 33132. А. Золотаревский

49534. Термодинамика хлористоводородной кислоты в смесях этилового спирта и воды. V. Система с 90%-ным этиловым спиртом. Оива, Андо, Танака (Oiwa Tsuneo, Ando Ken-ichi, Tanaka Nobuyuki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 1, 75—77 (японск.)

Измерив э. д. с. обратимого гальванич. элемента H_2 (1*ат*) | HCl (*m*), 90% $C_2H_5OH - H_2O$ | AgCl — Ag и уд. вес электролита ($m = 5 \cdot 10^{-3}$—0,7) при т-рах 15, 25 и 35°, автор определил нормальный электродный потенциал Ag — AgCl и среднее расстояние приближения Cl^-. Используя эти величины, автор рассчитал коэф. активности HCl. Часть IV см. РЖХим, 1957, 37103. Ли Мен-юн

49535. Закон соответственных состояний для бинарных смесей газ-жидкость. Кинг (The law of corresponding states for binary gas + liquid mixtures. King M. B.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 2, 149—160 (англ.)

На основе статистич. механики и теории размерностей выведены ур-ния соответственных состояний для бинарных р-ров методом, описанным ранее для чистых в-в (Pitzer, J. Chem. Phys., 1939, 7, 583). Бинарные смеси подчиняются ур-нию состояния $P/P_k = F_0(T/T_k, V_k^A/V_k^B, T_k^A/T_k^B, x_B)$, а также $P_k/P_k^B = F_1(V_k^A/V_k^B, T_k^A/T_k^B, x_B)$, $T_k/T_k^B = F_2(V_k^A/V_k^B, T_k^A/T_k^B, x_B)$, $P_{т.\,р.}/P_k = F_3(T/T_k, V_k^A/V_k^B, T_k^A/T_k^B, x_B)$, $P_{н.\,к.}/P_k = F_4(T/T_k, V_k^A/V_k^B, T_k^A/T_k^B, x_B)$ и т. п., где значения индексов: k — крит. состояние, B — компонент В, x — мол. доля, т. р. — точка росы, н. к. — точка начала кипения. Для определения вида функций F построены графики $P_k^{50}/P_k^B - T_k^A/T_k^B$, $T_k^{50}/T_k^B - T_k^A/T_k^B$ и аналогичные при различных значениях V_k^A/V_k^B и $x_B = 0{,}5$ для 24 бинарных систем из легких алифатич. углеводородов, CO_2, CO, N_2, N_2O и O_2. На основании полученных результатов найдены $P_{т.\,р.}$ и $P_{н.\,к.}$ при различных т-рах для смеси 50 мол. % пропилена + этилен. В применении к различным системам точность расчета оценивается в $\pm$10—20%. А. Золотаревский

49536. Расчет диаграммы равновесия пар — жидкость в бинарных растворах при постоянной температуре. Икари (Ikari Atsushi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 1, 5—7 (японск.)

Зная давление и состав пара в смесях с равным мол. соотношением ($x = 0{,}5$) при любых т-рах, можно построить диаграмму равновесия при постоянной т-ре и приблизительную диаграмму равновесия при постоянном давлении. См. также РЖХим, 1958, 13729. Ли Мен-юн

49537. Предсказание состава и точки кипения азеотропных смесей в бинарных растворах. Икари (Ikari Atsushi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 1, 7—8 (японск.)

Зная общие давление и состав пара бинарных смесей при одной т-ре, можно вычислить точку кипения и состав азеотропной смеси. Ли Мен-юн

49538. Особенности некоторых полиазеотропных смесей. Свентославский (Peculiar polyazeotropic mixtures. Świętosławski W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 12, 1141—1143, XCIII (англ.; рез. русск.)

Рассмотрены свойства двух полиазеотропных смесей: жидкости, получаемой путем синтеза Фишера — Тропша, и каменноугольной смолы, получаемой при низкой т-ре. 1-я из этих смесей содержит 2 серии гомологов и их изомеров — парафины и олефины. Каменноугольная смола, получаемая при низкой т-ре, содержит 5 серий гомологов и их изомеров, что обусловливает образование большого числа бинарных, тройных и, вероятно, многокомпонентных азеотропов. Каменноугольную смолу, полученную при высокой т-ре, можно считать 3-й характерной азеотропной смесью, отличающейся наличием нескольких главных дистилляционных (и кристаллизационных) компонентов. В. Коган

49539. Азеотропные и полиазеотропные системы. XXIV. О положительно-отрицательном азеотропе *н*-октан — уксусная кислота — пиридин. Земборак, Бжостовский (Układy azeotropowe i poliazeotropowe. XXIV. O azeotropie dodatnio-ujemnym *n*-oktan — kwas octowy — pirydyna. Zięborak Kazimierz, Brzostowski Witold), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 213—220 (польск.; рез. англ.)

Исследовалась система *н*-октан (I) — уксусная к-та (II) — пиридин (III). Использовался тройной эбуллиометр, а также одиночный эбуллиометр, применяемый в качестве барометрического. Установлено, что в исследуемой системе существует положительно-отрицательный азеотроп (А). Определен ход экспериментальных линий на изобарич. поверхности т-р кипения. Положение хребтовой линии установлено методом поперечных сечений Свентославского. Для определения долинной линии, соединяющей точки, представляющие положительные бинарные А, с положительно-отрицательным А, разработан другой метод эбуллиометрич. измерений, названный методом боковых сечений. Результаты измерений сопоставлены в таблицах и на треугольниках Гиббса. Определенные составы и т-ры кипения бинарных А II — III, I — II согласуются с литературными данными. Для системы I — III (до сих пор не исследованной) установлено, что в ней существует положительный А состава 50 вес.% III, 43,9 вес.% I; т. кип. 109,5° при нормальном давлении. Состав (в вес.%) 3-компонентного А I—II—III: 10,4 II, 20,1 III, 69,5 I, т. кип. 115,7°. Седловой А является при комнатной т-ре 2-фазной жидкостью, крит. т-ра расслаивания 35,8°. Библ. 13 назв. Часть XXI см. РЖХим, 1958, 42506. A. Fulin'ski

49540. Исследования азеотропных смесей. III. Физические основы правил коррелирования азеотропов. Йосимото (Studies on azeotropic mixtures. III. Physical basis of azeotropic correlation rules. Yoshimoto Toshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 505—508 (англ.)

На основании предложенных ранее ф-л (сообщение II, РЖХим, 1958, 378) автор объясняет физ. смысл и взаимную связь опубликованных в литературе эмпирич. корреляционных ф-л для азеотропов (Horsley L. H., Analyt. Chem., 1947, **19**, 602; Lecat M., Z. anorgan. und allgem. Chem. 1930, **186**, 123; Desty D. H., Fidler F. A., Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 905; Skolnik H., Industr. and Engng. Chem., 1948, **40**, 442; Khun W., Massini P., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 737). С. Бык

49541. Азеотропия и теплоты смешения химически и физически подобных соединений (распространенность азеотропии, возникающей благодаря компенсации вкладов при наличии разности давлений пара и благодаря суммированию энергий смешения). Кун, Кун (Azeotropismus und Mischungswärme chemisch und physikalisch ähnlicher Verbindungen (Häufigkeit des Azeotropismus durch Kompensation von Beiträgen bei der Dampfdruckdifferenz und Summie-

rung beim Energiebedarf **der Vermischung). Kuhn** Werner, Kuhn H. J.), **Helv. chim. acta, 1957, 40,** № 7, 2433—2454 (нем.)

Рассмотрены условия образования азеотропов в бинарных регулярных р-рах. Показано, что азеотроп образуется при условии $\delta_0 < |4\Delta Q/RT|$, где $\delta_0 = \ln \alpha$, Δ — разность т-р кипения компонентов, Q — теплота смешения эквимол. смеси, R — универсальная газовая постоянная, T — абс. т-ра и α — коэф. относительной летучести, равный логарифму отношения давлений паров чистых компонентов. Указывается, что образование азеотропов возможно лишь при условии различия энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул, образующих р-р. Рассматриваются условия взаимодействия молекул близких по своей природе полярных и неполярных в-в. Величина δ_0 выражается в виде линейного ур-ния, в котором независимыми переменными являются величины, характеризующие разность давлений паров компонентов. При этом величина Q в функции тех же переменных выражается ур-нием 2-й степени. В. Котан

49542. **Динамические коэффициенты разделения. Часть 2. Порядок проведения и результаты опытов. Самюэль, Бегхейн** (Les coefficients de partage dynamique. 2me partie: dispositif er résultats expérimentaux. Samuel T., Beghein J.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, **1957,** № 35, 28—32 (франц.)

Описана аппаратура и результаты опытов по перегонке с паром водн. р-ров аммиака, циклогексиламина, морфолина и этаноламина. Установлены эксперим. значения динамич. коэф. разделения указанных в-в и проведено сравнение с их теоретич. значениями (часть 1, Bull., Centre belge étude et docum. eaux, 1956/IV, № 34). Найдено, что коэф. разделения при конденсации всегда близки к единице. В работе даны практич. рекомендации по применению щел. агентов для воды в паровых котлах. Л. Громов

49543. **Коэффициенты диффузии в системах углеводородов. [1]. Метан — декан — метан в жидкой фазе. Ример, Опфелл, Сейдж. [2]. Метан — *н*-пентан — метан в жидкой фазе. [3]. Метан — вазелиновое масло — метан в жидкой фазе. Ример, Даффи, Сейдж** (Diffusion coefficients in hydrocarbon systems. [1]. Methane — decane — methane in liquid phase. Reamer H. H., Opfell J. B., Sage B. H. [2]. Methane — *n*-pentane — methane in liquid phase. [3]. Methane — white oil — methane in liquid phase. Reamer H. H., Duffy C. H., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., **1956, 48,** № 2, 275—282; 282—284; 285—288 (англ.)

[*1*]. На основании измерений перехода метана из газовой фазы в жидкую вычислены коэф. диффузии метана для метано-декановых смесей при т-рах 5—165° и давл. до 280 *ат*. Коэф. Фика изменяется в 3 раза при изменении весовой доли метана от 0,02 до 0,2. Описан метод работы и аппаратура. Изложен метод расчета, основанный на предположении, что межфазное сопротивление диффузии отсутствует. Библ. 33 назв.

[*2*]. Пользуясь методикой, описанной в части 1, авторы измеряли коэф. диффузии метана в жидкой фазе метано-пентановых смесей при т-рах 5—165° и давл. до 120 *ат*.

[*3*]. Определены коэф. диффузии метана в жидкой фазе смесей метана и вазелинового масла при т-рах 5—170° и давл. до 320 *ат*. Н. Кельцев

49544. **Вычисление равновесных констант *K* при помощи номограммы. Майерс, Ленуар** (Get'your *K*'s by nomogram. Myers H. S., Lenoir J. M.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 2, 167—171 (англ.)

Авторами построены номограммы, позволяющие определять значения констант фазового равновесия $K = y/x$, в широком интервале давлений, т-р и давлений конвергенции для многокомпонентных углеводородных смесей. Среднее расхождение между эксперим. и вычисленными по номограмме значениями K составляет 7,3%. Предложенная методика по своей точности не уступает методикам, опубликованным ранее. В случае, когда жидкая фаза состоит из молекул разных типов, необходимо провести корректировку равновесных данных с помощью коэф. активности. С. Бык

49545. **Равновесные соотношения водорода и критические параметры водород-парафиновых смесей. Ленуар, Хипкин** (Equilibrium rations of hydrogen and the critical loci of hydrogen-paraffin mixtures. Lenoir J. M., Hipkin H. G.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 318—320 (англ.)

Авторами предложен графич. метод определения равновесного распределения H_2 (K) в водород-парафиновых смесях в жидкой и газовой фазах при высоких давлениях. Предложена также методика определения конвергентного давления ($p_к$); $p_к$ — изотермич. проекция крит. точки бинарной смеси. При $p_к$ K компонентов бинарной смеси равно 1. $p_к$ определяется: 1) экстраполяцией кривых $K = f(p)$ к линии $K = 1$; 2) построением графиков $K - p_к$ при постоянном давлении на логарифмич. шкале. По найденному $p_к$ смеси определяется K водорода. Построены графики зависимости $p_к$ от т-ры для ряда смесей, причем последние определяются т-рами кипения высококипящих компонентов. Для многокомпонентных смесей в качестве определяющего параметра используется так называемая эффективная т-ра кипения всех высококипящих компонентов смеси. В 237 примерах среднее статистич. отклонение найденного K для водорода от литературных данных составляет 8,1%. Для систем H_2 — олефин и многокомпонентных водородсодержащих систем в 375 примерах найдено K для H_2 со средним статистич. отклонением от литературных данных 11,3%. Л. Антипин

49546. **Исправление к статье: Рёк, Шрёдер «Равновесие жидкость — пар в системе ацетон — хлороформ»** (Berichtigung. Röck H., Schröder W.), Phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 5-6, 406
К РЖХим, 1958, 380.

49547. **Дробление водяных капель при замерзании. Бигг** (The fragmentation of freezing water drops. Bigg E. K.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1957, № 3, 65—69 (англ.; рез. франц.)

Известно, что при замерзании капли (К) сначала образуется наружный слой льда; при дальнейшем замерзании происходит расширение, в наружном слое образуются трещины и К может распасться на несколько частей. Описаны лабор. опыты, показавшие, что при замерзании взвешенных в воздухе водяных К 10—20% их распадаются менее чем на 30 частиц, 0,1% образует при распаде > 30 частиц. Большинство К образует < 7 частиц. Отмечена повышенная вероятность распада на 6 и на 12 частиц. В. Дунский

49548. **Скорость понижения концентрации пересыщенного раствора сульфата кальция вследствие спонтанного ядрообразования. Морияма, Уцуномия** (Moriyama Toshiaki, Utsunomiya Takeo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1268—1271 (японск.)

49549. **Смещение температурного пика в зависимости от скорости нагрева в дифференциальном термическом анализе. Киссингер** (Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. Kissinger Homer E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 4, 217—221 (англ.)

Выводится зависимость между смещением пика т-ры и кинетикой р-ции. Из ряда дифференциально-термич.

кривых, записанных при различных скоростях нагрева, получены непосредственно кинетич. константы. Измерены смещения температурного пика со скоростью нагрева для некоторых минералов группы каолина; определены кинетич. константы. Результаты сравнены с данными, полученными с помощью обычных изотермич. методов. Обсуждены факторы, влияющие на результаты. Из резюме автора

49550. Точка плавления дифенилового эфира в качестве реперной температуры в экваториальном климате. Уэбб (The melting point of diphenyl ether as a self-maintaining reference temperature in an equatorial climate. Webb C. G.), Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1956, 82, № 354, 518—521 (англ.)

Показано, что в экваториальном климате можно использовать точку плавления дифенилового эфира в качестве реперной т-ры для холодного спая термоэлемента (26,6°), которая в определенных условиях удерживается в пределах ±0,1° при колебании т-ры воздуха ±5° в течение 2 недель. Изложена теория описанного термостатирования. Из резюме автора

49551. О диаграмме состояния системы водород — дейтерий. Коган В. С., Лазарев Б. Г., Булатова Р. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 1, 238—240

Проведен термический анализ системы H — D при 14—19° K в калориметре, погруженном в жидкий водород. Найдена перитектика при 16,4° K и 26—52 объемн.% H. Рентгеновскими съемками при 4,2° K установлено наличие двухфазной области при 20—80 объемн.% H. Д. Агеева

49552. Растворимость азота в растворах ацетатов металлов. Брастед, Хираяма (Solubility of nitrogen in metalacetate solutions. Brasted Robert C., Hirayama Chikara), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 125—126 (англ.)

Измерены при 25° с точностью ±1% коэф. растворимости Оствальда α для газообразного азота в буферных р-рах ацетатов 2-валентных Cu, Zn, Ni, Co, Mn и Hg в 1 *M* CH_3COOH + 0,5 *M* CH_3COONa. Для воды определена величина $\alpha = 1{,}61 \cdot 10^{-2}$. Величины α для ацетатов металлов (конц-ия 0,05—0,15 *моль/л*), приведенные в таблице, лежат в пределах 1,3—1,45. А. Золотаревский

49553. Растворимость гелия, неона, аргона, криптона и ксенона в метилциклогексане и перфторметилциклогексане. Клевер, Сейлор, Гросс (The solubility of helium, neon, argon, krypton and xenon in methylcyclohexane and perfluoromethylcyclohexane. Clever H. Lawrence, Saylor J. H., Gross P. M.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 89—91 (англ.)

Измерена растворимость He, Ne, Ar, Kr и Xe в $C_6H_{11}CH_3$ и $C_6F_{11}CF_3$ при давлении газа 1 *атм* и 16, 30 и 43°. Измерения проводились в аппаратуре и по методике, описанной ранее (РЖХим, 1958, 38942). На основании установленной температурной зависимости растворимости вычислены величины мол. теплот (ΔH) и энтропий (ΔS) растворения для каждого газа при 25°. Для $C_6F_{11}CF_3$ величины ΔH и ΔS меньше, чем для $C_6H_{11}CH_3$. Зависимость между ΔH и ΔS хорошо описывается предложенным ранее (Clever H., J. Phys. Chem., 1945, 13, 493) ур-нием Франка: $\Delta S = -12{,}75 + 0{,}00124\,\Delta H$. По ур-нию Гильдебранда вычислены параметры растворимости исследованных газов. С. Бык

49554. Растворимость радона в жирных кислотах и триглицеридах. Нусбаум, Херш (Radon solubility in fatty acids and triglycerides. Nussbaum E., Hursh John B.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 81—84 (англ.)

Определен коэф. растворимости Оствальда (α′) радона в жирных к-тах: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой, гексановой, гептановой, октановой, нонановой, декановой, ундекановой, лауриновой, тридекановой, акриловой, олеиновой, линолевой; триглицеридах: триацетине, трибутирине, тригексаноине, триоктаноине; оливковом масле и некоторых экстрагированных жирах животного происхождения. Растворимость определялась при 50, 37° и комнатной т-ре путем измерения γ-активности равновесных фаз, при помощи сцинтилляционного счетчика с кристаллич. NaJ. Приводится методика проведения опытов. При 37° с увеличением числа углеродных атомов в ряду жирных к-т коэф. α′ плавно возрастает от 0,96 для муравьиной к-ты до 7,2 у гептановой. В олеиновой и линолевой к-тах α′ = 6,7 и 6,3. В оливковом масле и экстрагированных животных жирах α′ изменяется в пределах 5,8—6,4. С. Бык

49555. Исследование системы Bi — Te. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Федорова Г. А. В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 91—96

Диаграмма состояния системы Bi — Te построена по данным термич. анализа, исследования микроструктуры, электропроводности и термо-э. д. с. сплавов с содержанием 0—56 вес.% Te, отжигавшихся в течение 2—5 месяцев. Кроме ранее известного соединения Bi_2Te_3, найдены фазы: твердый р-р состава 35—43 вес.% Te и соединение Bi_2Te; предполагается существование соединения Bi_3Te. Отвергается наличие широкой области твердых р-ров на основе Bi_2Te_3; Bi_2Te_3 растворяет < 1% Te и не растворяет Bi. В. Гейдерих

49556. Особенности температурной зависимости удельного сопротивления жидких эвтектических систем. Гайбуллаев Ф., Регель А. Р., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 1996—2005

Методом вращающегося магнитного поля (РЖФиз, 1958, 13551) измерена электропроводность твердых и жидких эвтектич. составов систем без образования хим. соединений Pb — Sn, Bi — Cd, Cd — Zn, Cd — Sn, Bi — Sn и Bi — Pb (1-я группа), Sn — Zn, Cd — Pb, Pb — Sb, Ag — Sb и Ag — Sn (2-я группа) и эвтектич. составов $A + A_nB_m$ систем A — B с образованием хим. соединений Au — Sn, Pb — Te, Cu — Te, Cu — Sb, Te — Sn, Te — Ge и Te — Bi (3-я группа) до т-р 1000—1200°. Эксперим. кривые зависимости электропроводности от т-ры смесей 1-й группы не имеют особых точек, но показывают некоторое отклонение от аддитивной величины, увеличивающееся с т-рой. Кривые смесей 2-й и 3-й групп имеют особые точки, которые в случае 3-й группы лежат в интервале 100—300° вблизи т-ры плавления соединения A_nB_m. Авторы считают, что отклонения от аддитивности и наличие особых точек связано с переходом структуры р-ра от квазиэвтектической к однородному атомному р-ру, что осуществляется при т-ре, лежащей на несколько сот градусов выше т-ры плавления эвтектики. Ю. Кесслер

49557. О растворимости железа в расплавленном олове. Каковский И. А., Смирнов Н. С., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 11, 44—51

Исследована растворимость Fe в расплавленном Sn при 250—480°. Описана методика эксперимента. Фильтрованием расплава Sn, содержащего различные кол-ва Fe, через пористую кварцевую пластинку и последующим анализом фильтрата установлена предельная для данной т-ры растворимость Fe в Sn. Найдено, что содержание Fe в Sn после фильтрации не зависит (при постоянной т-ре) от его исходного содержания. Все остальное Fe, обнаруживаемое анализом, находится в Sn в виде кристаллов $FeSn_2$. Для растворимости Fe в расплавленном Sn при т-ре *T* предложены ф-лы: $\lg N_2^n/N_2 = 1{,}73 \cdot 10^3/T$ и $-\lg N_2 = -0{,}440 + 2{,}53 \cdot 10^3/T$, где N_2^u — мол. доля Fe в идеальном р-ре. Дано объяснение поведения металлидов в расплавленном

металле, являющемся одним из компонентов металла. Л. Витинг

49558. **К исследованию диаграммы равновесия железо — углерод. Растворимость углерода в чистом железе. Жандрель, Жакке** (Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre fercarbone. Solubilité du carbone dans le fer pur. Gendrel Paul, Jacqué Léon), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 4, 596—599 (франц.)

Максимальная растворимость C в аустенитной фазе определялась при исследовании кинетики процессов науглероживания и обезуглероживания сплавов Fe-C при постоянной т-ре (995°) в атмосферах водородно-метановой и водородной соответственно. Показано, что с увеличением степени чистоты исходного металла растворимость C в γ-Fe уменьшается. Д. Агеева

49559. **Микроструктурное исследование фазовых превращений в металлокерамических системах при нагревании. Давидович Я. Г., Кононова К. В.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 1, 62—63

В процессе нагревания электрич. током образцов из спрессованных порошков Cu, Sn, Pb и графита изучалась их микроструктура и исследовалась микротвердость. Д. Агеева

49560. **Химия обжига сульфидов мышьяка, сурьмы, кобальта и никеля и их бинарных смесей. Цазафура** (Kemizem praženja sulfidov arzena, antimona, kobalta in niklja ter ustreznih binarnih zmesi. Cazafura Krsto), Rud.-metal. zb., 1957, № 4, 345—361 (словенск.; рез. англ.)

Дифференциальным термическим анализом (ДТА) и рентгенографич. и хим. анализом исследован процесс обжига As_2S_3 (I), Sb_2S_3 (II), CoS (III) и NiS (IV). Кривая ДТА показывает, что обжиг II протекает через стадии II → Sb_2O_3 → Sb_2O_4. При обжиге III при 450° хим. анализ продукта соответствует составу Co_2O_3, тогда как рентгенографич. анализ обнаруживает лишь линии Co_3O_4. Предполагается поглощение O_2, который удерживается в междуузлиях кристаллич. решетки в мол. виде ван-дер-ваальсовыми силами. Исследован процесс окисления бинарных смесей I—III, II—III, I—IV и II—IV. II в большей мере, чем I, способствует образованию $CoSO_4$ и $NiSO_4$. Процесс окисления протекает в 2 фазы: 1) р-ция между сульфидом и кислородом и 2) р-ция между неизмененным сульфидом и продуктом р-ции 1-й фазы на поверхностях соприкосновения. Окисление SO_2 в SO_3 при благоприятных условиях приводит к образованию сульфатов. CuS и CoS одинаково легко образуют сульфаты; пирит сульфатов не образует. Устойчивость различных сульфатов видна из приведенных данных по парц. давлению SO_3 в зависимости от т-ры. А. Золотаревский

49561. **Растворимость некоторых материалов в электролите (расплавленные соли щелочных маталлов) и в амальгаме Na при высокой температуре. Окада, Йосидзава, Ватанабэ** (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Watanabe Nobuatu), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 675—676 (японск.)

Растворимость (P) Ag и Ni в расплаве, содержащем (в вес.%) NaOH 53, NaBr 28 и NaJ 19, при 230—260° незначительна. P этих металлов в амальгаме Na при высокой т-ре гораздо меньше, чем в щел. электролите. С ростом т-ры в обоих случаях P увеличивается. Ли Мен-юн

49562. **Твердые растворы в системе $Al_2O_3 - SiO_2$. Торопов Н. А., Галахов Ф. Я.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 8—11

Методом отжига и закалки с высоких т-р с последующим изучением микроструктуры исследована диаграмма состояния системы Al_2O_3(I) — SiO_2 в области муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Уточнены границы твердого р-ра муллита (~ 72—78 вес.% I), подтвержден конгруэнтный характер плавления муллита (1910°). Эвтектика между муллитом и I (79 вес.% I) плавится при 1850°. Образования твердых р-ров между муллитом и силлиманитом ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) не обнаружено. Л. Витинг

49563. **Исследование реакций в твердом состоянии при высоких температурах в системах $TiO_2 - Al_2O_3$, $TiO_2 - Cr_2O_3$, $TiO_2 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$. Амлен** (Contribution à l'étude des réactions à l'état solide à hautes températures dans les systèmes $TiO_2 - Al_2O_3$, $TiO_2 - Cr_2O_3$, $TiO_2 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$. Hamelin Michelle), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1421—1431 (франц.)

Исследованы р-ции в твердом состоянии при 1170—1600° в системе TiO_2 (I) — Cr_2O_3 (II) методами рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии. В системе I — II отмечены твердые р-ры *B* и *B'*. 1-й стабилен при низких, 2-й — при высоких т-рах. Т-ра превращения при увеличении содержания II возрастает от 1440 до ~ 1500°. Р-ры *B* идентичны твердым р-рам системы I — Ti_2O_3. В системе I—II найдено соединение $2TiO_2 \cdot Cr_2O_3$. В тех же эксперим. условиях проведен ряд опытов для системы I — Al_2O_3. В отличие от системы I—II в этой системе не наблюдались р-ры типа *B*, взамен их образуется соединение $TiO_2 \cdot Al_2O_3$. Н. Домбровская

49564. **II. Система $TiO_2 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Амлен** (II. Système $TiO_2 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Hamelin, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1431—1439 (франц.)

Исследовано взаимодействие тройных смесей Al_2O_3—Cr_2O_3 — TiO_2 в твердом состоянии при нагревании до 1450—1600° по описанному ранее методу (сообщение I, см. пред. реф.). Результаты опытов позволяют установить следующее. 1. На диаграмме $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - TiO_2$ имеется значительная область твердых р-ров $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. 2. Небольшая примесь Al_2O_3 снижает т-ру образования твердых р-ров $TiO_2 - Cr_2O_3$ до 1450° и стабилизирует соединение $TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ в значительной области тройной системы. 3. Область соединения $2TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ невелика. 4. К боковой системе $TiO_2 - Al_2O_3$ прилегает область соединения $TiO_2 \cdot Al_2O_3$. Н. Домбровская

49565. **Физические свойства солевых расплавов и природа их структурных частиц. Лужная Н. П., Евсеева Н. Н., Верещетина И. П.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 7, 1490—1500

Доклад на 3-м Всесоюзном совещании по физ.-хим. анализу 2 июня 1955 г. О. Г.

49566. **Контактное плавление кристаллов. Савинцев П. А., Аверичева В. Е.,** Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1957, № 1, 162—166

До последнего времени контактное плавление (КП) в основном исследовалось на системах, образующих эвтектики. Авторы провели опыты по КП щелочно-галоидных кристаллов и установили, что КП происходит как в системах, образующих эвтектики, так и в системах, образующих твердые р-ры. Л. Резницкий

49567. **Некоторые свойства системы фтортитанат калия — хлорид натрия. Коломицкий Ф. М., Пономарев В. Д.,** Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1957, № 15, 259—264

В целях изучения возможности электролитич. получения Ti из расплава TiO_2 в смеси K_2TiF_6 (I) — NaCl (II) система I—II изучена методами плавкости, вязкости и электропроводности. Т-ра плавления I 820°. Система I—II является эвтектической, эвтектика при 530° и 64 вес.% I. Установлены области существования полиморфных модификаций I: α-I 820—680°, γ-I 680—620° и β-I ниже 620°. Для эвтектич. смеси температурный коэф. электропроводности в интервале 575—900° со-

ставляет 0,003 *ом⁻¹см⁻¹/град*. Изотермы электропроводности обнаруживают минимум при 80—85% I, что, вероятно, связано со снижением коэф. активности при добавлении II. Исследование краевого угла смачивания на угольной пластинке показало, что смачиваемость расплавом эвтектич. состава минимальна. Это явление может быть полезным в катодном процессе, так как будет способствовать получению более чистого Ti. Предполагается, что наиболее благоприятны для электролиза т-ра 700—750° и эвтектич. состав. Л. Р.

49568. Тройные системы Na‖Cl, SO_4, CO_3 и K‖Cl, SO_4, CO_3. Бергман А. Г., Семенцова А. К., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 383—392

Визуально-политермическим методом исследованы диаграммы плавкости систем $Na_2Cl_2 - Na_2SO_4 - Na_2CO_3$ и $K_2Cl_2 - K_2SO_4 - K_2CO_3$. В первой системе найдено 2 поля кристаллизации: NaCl и $Na_2[SO_4, CO_3]$, во второй — поле KCl и поле непрерывных твердых р-ров $K_2[SO_4, CO_3]$. Д. Агеева

49569. Плотность и электропроводность в системе из расплавленных NaOH, NaBr и NaJ. Окада, Йосидзава, Ватанабэ, Омотэ (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Watanabe, Nobuatu, Omote Yuichi), Котё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 670—675 (японск.)

49570. Необратимо-взаимная система из щелочей и нитратов лития и натрия. Диогенов Г. Г., Тр. Иркутского горнометаллург. ин-та, 1956, вып. 11, 134—156

Более подробное изложение ранней работы (РЖХим, 1953, 1454).

49571. Кинетический метод определения растворимости. Здановский А. Б., Кагаку когё сирё, Chem. Ebgr's Digest, 1957, 25, № 4, 155—156 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 26128.

49572. О растворимости труднорастворимых солей K, Rb и Cs. Тоэй (Toei Kyoji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1379—1385 (японск.)

49573. Растворимость труднорастворимых солей в воде. Часть 5. Растворимость сульфата бария при 25°. Россеинский (The solubilites of sparingly soluble salts in water. Part 5. The solubility of barium sulphate at 25° C. Rosseinsky D. R.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 116—118 (англ.)

Кондуктометрическим методом определена при 25° растворимость в воде $BaSO_4$, осажденного из очень разбавленного р-ра. Растворимость вычислялась по ф-ле $s = 1000\ \varkappa/2\Lambda$, где $\varkappa$ — уд. электропроводность, Λ — эквивалентная электропроводность. Найдено $s = (1{,}038_5 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Произведение растворимости $BaSO_4$ равно $(1{,}01_4 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-10}$. Часть 4 см. РЖХим, 1956, 77557. А. Золотаревский

49574. Метод определения растворимости труднорастворимых солей. Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 256—258

Предложено ур-ние, описывающее общий вид кривой потенциометрич. титрования для случая нейтр-ции. Ур-ние может быть использовано для вычисления произведения растворимости труднорастворимого осадка, образующегося при снятии кривой потенциометрич. титрования, в случае р-ции осаждения (если образующееся труднорастворимое соединение отвечает составу одно-одновалентного электролита типа AgCl или AgCNS) С. Бык

49575. Значение добавок H_2O к силикатным системам. Уассерберг (The effects of H_2O in silicate systems. Wasserburg G. J.), J. Geol., 1957, 65, № 1, 15—23 (англ.)

Теоретически рассмотрено значение малых добавок H_2O к силикатным расплавам. На модели возможной структуры расплава силиката, содержащего растворенную H_2O, выведены ф-лы для зависимости понижения т-ры замерзания альбита от мол. доли растворенной H_2O и величины мол. доли H_2O, растворенной в расплаве $NaAlSi_3O_8$ при 1000°, в зависимости от давления ($P \leqslant 3 \cdot 10^3$ *б*). Сравнение с эксперим. данными, приведенными в литературе, показывает хорошее согласие с расчетом. А. Золотаревский

49576. Регенерация некоторых солей при охлаждении их насыщенных растворов в присутствии кислоты с общим ионом. Латр (Récupération de certains sels par refroidissement de leurs solutions saturées en sel et en acide homo-ionique. Lattre G. de), Chimie et industrie, 1958, 79, № 2, 160—162 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассмотрена растворимость (Р) $FeSO_4 \cdot nH_2O$ и $CuSO_4 \cdot nH_2O$ в H_2SO_4 при разных т-рах и конц-иях. Р падает с понижением т-ры и повышением конц-ии к-ты. Полученные изотермы Р использованы для подбора оптимальных условий регенерации сульфатов из соляных рассолов. Л. Резницкий

49577. Изучение поверхности кристаллизации систем H_2O_2—$NaClO_4$—H_2O и H_2O_2—$LiClO_4$—H_2O. Миронов К. Е., Пронина М. З., Токарева С. А., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 2, 508—516

Визуально-политермическим методом изучен ликвидус систем H_2O_2 (I) — $NaClO_4$ (II) — H_2O (III) и I — $LiClO_4$ (IV) — III. В системе I — II имеется эвтектика при 29,1 вес. % II, 11,4°. В системе I—II—III определены границы полей первичной кристаллизации фаз I, $H_2O_2 \cdot 2H_2O$, III, $NaClO_4 \cdot H_2O$ (инконгруэнтно плавится при 50,8°) и II; в системе I—IV—III — фаз III, I, $H_2O_2 \cdot 2H_2O$, IV, $LiClO_4 \cdot H_2O$, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$. Гидраты IV конгруэнтно плавятся при 144,2 и 92,5° соответственно. IV оказывает более сильное, чем II, дегидратирующее действие на водн. р-ры I. Пероксигидратных форм II и IV не обнаружено. А. Золотаревский

49578. Особые методы осаждения насыщенных растворов минеральных солей океанического происхождения. Серовый, Каснер (Spezielle Aussalzungsvorgänge in gesättigten Lösungen der Mineralsalze ozeanischen Ursprungs. Serowy Fritz, Kassner Brune), Chem. Technik, 1957, 9, № 1, 27—38 (нем.)

Изучены изотермы растворимости в системах X—H_2O—HCl, где X—KCl, NaCl и $MgCl_2$. Предлагается новый метод фракционированного осаждения хлоридов сухим хлористым водородом, из насыщ. р-ров, предварительно освобожденных от SO_4^{2-} обработкой $CaCl_2$. При обычной т-ре и давлении в первую очередь осаждается NaCl, затем KCl в форме карналлита и, наконец, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ высокой чистоты. Д. Агеева

49579. Образование комплексных соединений между хлоридом калия и хлоридами щелочноземельных металлов. Часть VII. Система KCl — $SrCl_2$ — H_2O. Сривастава, Бос (Formation of complex compounds between potassium chloride and alkaline earth chlorides. Part VII. System: KCl—$SrCl_2$—H_2O. Srivastava L. N., Bose P. C.) Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 5-6, 360—371 (англ.)

Исследована зависимость вязкости, электропроводности (при 30, 35, 40°) и значений реохора от состава для различных смесей водн. р-ров KCl и $SrCl_2$. На кривых состав — свойство получены изломы в точках, отвечающих комплексным соединениям $3KCl \cdot 3SrCl_2$ (I), $KCl \cdot SrCl_2$ (II), $3KCl \cdot 4SrCl_2$ (III), $2KCl \cdot 3SrCl_2$ (IV). Структуры соединений II и IV могут быть объяснены координационной теорией (координационные числа 3 и 8, соответственно). Структуры I и III представлены в виде смесей $2KCl \cdot SrCl_2 + KCl \cdot SrCl_2$ и $2(KCl \cdot SrCl_2) + KCl \cdot 2SrCl_2$, соответственно. Струк-

тура IV может быть также представлена в виде смеси $KCl \cdot SrCl_2 + KCl \cdot 2SrCl_2$. Часть VI см. РЖХим, 1958, 20872. Л. Витинг

49580. **Исследование реакции образования сульфида железа в системе $FeCl_2 — Na_2S — H_2O$ с применением методики физико-химического анализа. Нанобашвили Е. М., Надарейшвили Ш. А.**, Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1957, **13**, 129—135

Методами определения растворимости, электропроводности, измерения pH р-ров и кажущегося объема осадков изучена система $FeCl_2$ (I) — Na_2S (II) — H_2O. Конц-ия I в исходных смесях равнялась 0,02 *M*, отношение II : I изменялось от 0,1 до 4,0. Выяснено, что при изменении отношения II : I от 0,1 до 1,2 и при pH системы, равном 4, образуется FeS (III), при изменении отношения II : I от 2 до 4 и при pH, равном 7 — Fe_2S_3 (IV). При соотношениях II : I от 1,2 до 2,0 и промежуточных значениях pH происходит образование сульфидов переменного состава с переходом III в IV. К. Кранчевич

49581. **Исследование реакции образования сульфида меди в системе $CuCl_2 — Na_2S — H_2O$. Нанобашвили Е. М., Шелия Н. Г.**, Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, **13**, 111—117

Исследовано взаимодействие $CuCl_2$ с Na_2S в водн. р-рах с применением методов растворимости, электропроводности, измерения pH р-ров и кажущегося объема осадков. Конц-ия $CuCl_2$ в исходных смесях была постоянной (0,02 *M*). Установлено, что при отношении $Na_2S : CuCl_2 = 0,1—1,0$ в слабокислой среде образуется нормальный сульфид меди CuS, при отношениях $Na_2S : CuCl_2 = 1—4$ в щел. среде сульфиды переменного состава. Н. Лужная

49582. **Об образовании сульфида свинца в системах $Pb(NO_3)_2 — Na_2S — H_2O$ и $PbCl_2 — Na_2S — H_2O$. Давиташвили Е. Г., Нанобашвили Е. М.**, Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1957, **13**, 93—102

Определением растворимости, электропроводности, pH р-ров и кажущегося объема осадков изучены системы $Pb(NO_3)_2$ (I) — Na_2S (II) — H_2O (III) и $PbCl_2$ (IV) — II — III. Конц-ция I в исходных смесях равнялась 0,02 *M*, конц-ия IV 0,005 *M*. Установлено, что в системах при изменении отношений II : I и II : IV от 0,1 до 10 образуется сульфид свинца PbS, переходящий в присутствии воздуха в щел. среде в $PbCO_3$. К. Кранчевич

49583. **Система сульфат натрия — бихромат натрия — вода. Кавакам** (Kawakami Seiichiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1258—1259 (японск.)

49584. **Физико-химический анализ состава осадков. I. Исследование системы $Pb(NO_3)_2 — KJ — H_2O$. Ахмедли М. К., Эфендиев Д. А.**, Элми. эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1956, № 10, 11—17 (раз. азерб.)

По методу И. В. Тананаева (РЖХим, 1955, 29089) определялись кажущиеся объемы осадков, получающихся при взаимодействии водн. изомолярных р-ров $Pb(NO_3)_2$ и KJ при комнатной т-ре. В трех сериях опытов конц-ии р-ров 1, 0,5, 0,1 *M*; время отстаивания осадков до 34 час. Осадки максим. объемов получены при соотношении ионов Pb^{2+} и J^{1-}, равном 1 : 2, что свидетельствует об образовании соединения PbJ_2. И. Соколова

49585. **Равновесная диаграмма системы $HBO_2 — NaF — H_2O$ при 30°. Накагава, Ватанабэ** (Nakagawa Toshio, Watanabe Haruyuki), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1252—1255 (японск.)

49586. **Система Na, Ca || SO_4, $HCO_3 — H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ *атм*. Никольская Ю. П., Мошкина И. А.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 498—500

Методом растворимости в изотермич. условиях изучена система Na, Ca || SO_4, $HCO_3 — H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ *атм*. Диаграмма взаимной системы состоит из 4 полей: кальцита, гипса, мирабилита и $NaHCO_3$. Образования глауберита не наблюдается. Д. Агеева

49587. **Исследование взаимной системы из хлоридов и сульфатов натрия и калия от полного замерзания до +30°. Рустамов П. Г.**, АзэрбССР Элмлэр Акад. аспирантларынын 5 Элми конфрансынын, эсэрлэри, Тр. 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР, Баку, АН АзербССР, 1957, 108—120

Визуально-полутермическим методом изучена взаимная система Na, K||Cl, $SO_4 + H_2O$ от −23 до +30°. Выявлены поля существования твердых фаз: $NaCl \cdot 2H_2O$, NaCl, KCl, K_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2SO_4, льда и глазерита $[K_3Na(SO_4)_2]$. Из резюме автора

49588. **Гетерогенные равновесия в системах морская соль — вода и их приложения. Ока** (Oka S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 6, 312—318 (японск.)

49589. **Графический расчет реакции двойного разложения между карналлитом и смесью солей. Ока** (Oka Shumpei), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1957, **11**, № 5, 242—248 (японск.; рез. англ.)

Пользуясь диаграммой равновесия морских солей (т. е. системы $Na^+—K^+—Mg^{2+}—C^-—SO_4^{2-}—H_2O$) при 25°, автор графически рассчитал выход леонита ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$) при р-циях между карналлитом и смесью $NaCl — MgSO_4$ (2 смеси разного состава); карналлитом и глауберовой солью; смесью $NaCl — MgSO_4$ и KCl. Указаны условия максим. выхода леонита. Из резюме авторов

49590. **Расслаивание в системе тяжелая вода — дейтерофенол. Кардино** (Démixtion du mélange liquide: oxyde de deutérium-deutérophénol. Cardinaud Robert), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 3, 415—417 (франц.)

Показано, что верхняя крит. т-ра расслаивания в системах $H_2O—D_2O—C_6H_5OD$ и $D_2O—C_6H_5OD$ возрастает с увеличением конц-ии D и достигает 79,2° при 99,5% D и 0,1 мол.% C_6H_5OD, что на 13,0 ± 0,1° выше верхней крит. точки для системы фенол — вода. Л. Резницкий

49591. **Растворимость бромата серебра в смеси *трет*-бутиловый спирт-вода. Миямото** (Miyamoto Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 9, 1392—1396 (японск.)

49592. **Тройная взаимная система из формиатов и нитратов натрия и калия. Дмитревская О. И.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 299—304

Изучена диаграмма плавкости системы Na, K || NO_3, HCOO, являющейся необратимо-взаимной, со стабильной диагональю HCOONa (I) — KNO_3 (II). Твердые р-ры Na, K || NO_3 устойчивы до 165°, ниже этой т-ры они распадаются с образованием соединения $NaNO_3 \cdot KNO_3$. Найдено 3 эвтектики: 1) 38,5 I, 27 II, 34,5 $NaNO_3$ (III) при 156°; 2) 42 I, 36,5 II, 21,5 III, 153°; 3) 40 I, 23,5 HCOOK (IV), 36,5 II, 152°; переходная точка 35 I, 31,5 IV и 33,5 II, 155°, и точка двойного подъема 16 I, 39 IV, 45 II, 164°. Состав указан всюду в мол. %. Д. Агеева

49593. **Растворимость сульфата свинца в смеси ацетон — вода. Коидзуми, Миямото, Коакуцу** (Koizumi Ei., Miyamoto Hiroshi, Koakutsu Toshio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 9, 1290—1293 (японск.)

49594. **Исследование системы $Na[(C_6H_5)_4B] — H_2O — C_{17}H_{19}O_3NHCl$ по методу треугольника Гиббса с**

целью выяснения условий осаждения морфина тетрафенилборатом натрия. Тарасенко М. И., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, **1**, 45—50

Исследована система тетрафенилборат натрия (I) — вода — хлористоводородный морфин (II) с целью нахождения оптимальных условий полноты осаждения морфина (III) из водн. р-ра II р-ром I. Найдены условия полного осаждения III с помощью I, которые могут быть использованы в дальнейшем для колич. определения III в его фармакопейных препаратах. Определен порядок величины растворимости тетрафенилбората III в воде при вышеприведенных условиях, как это обычно делается на основании данных, полученных по методу треугольника Гиббса.

Резюме автора

49595. Исследование комплексообразования в растворах тройных систем методами физико-химического анализа. VIII. Системы $AlBr_3$ — $(C_2H_5)_2O$ — C_6H_5Cl; $AlBr_3$—$(C_2H_5)_2O$ — C_6H_5Br и $AlBr_3$ — $(C_2H_5)_2O$ — C_2H_5Br. Горенбейн Е. Я., Данилова В. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 858—867

Исследована электропроводность, вязкость и плотность р-ров, содержащих $AlBr_3$ (I) и $(C_2H_5)_2O$ (II) в р-рителях C_6H_5Cl (III), C_6H_5Br (IV) и C_2H_5Br (V) для 15, 20 и 25° при постоянной сумме конц-ий I и II, равной 0,15 мол.%. Р-ры I в III и IV не проводят тока, р-р I в V проводит ток. Введение II во всех случаях увеличивает проводимость. В изомолярной серии I—II в р-рителе III наблюдается 2 максимума: один при соотношении I : II = 1 и 2-й при I : II = 2. Аналогичные результаты получены в р-рителе IV. Зависимость электропроводности от соотношения I к II в р-рителе V дает минимум для I : II = 1. Авторы указывают на образование комплексных соединений состава: $AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, $Al_2Br_6 \cdot (C_2H_5)_2O$ и $AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Часть VII см. РЖХим, 1958, 17052.

А. Бабко

49596. Ацетиновые жиры. III. Бинарные системы ASA—SAA и APA—PAA, смеси симметричных и несимметричных стеарилдиацетинов и пальмитилдиацетинов. Латтон (Acetin fats. III. The binary systems ASA—SAA and APA—PAA, mixed symmetrical and unsymmetrical stearoyl diacetins and palmitoyl diacetins. Lutton E. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5137—5138 (англ.)

ASA (2-стеарилдиацетин; диацетин — двузамещ. уксуснокислый эфир глицерина) и APA (2-пальмитилдиацетин) встречаются в метастабильной суб-α- и α-формах и стабильной форме, аналогичной β′-форме (под вопросом для пальмитинового соединения). Смеси симметрич. и несимметрич. изомеров в бинарных системах ASA — SAA (2-стеарилдиацетин — 1-стеарилдиацетин) и APA — PAA (2-пальмитиндиацетин — 1-пальмитилдиацетин) показывали значительное увеличение стабильности α-форм по сравнению с чистыми компонентами. Т-ры плавления смесей в α-форме лежат на прямой, соединяющей т-ры плавления компонентов. При содержании 30—90% несимметрич. изомера α-фаза не изменялась в течение 2 месяцев. Так как метод получения насыщ. диацетинов (Пат. США 2615160) приводит к получению продукта, содержащего $^2/_3$ несимметрич. изомера, то можно думать, что α-воскообразная форма его будет весьма стабильна. См. также РЖХим, 1954, 46264.

В. С.

49597. Точки затвердевания и вид кривых нагревания для систем из взаимных пар органических солей. Ско, Мань, Мод (Freezing point and heating curve behavior for an organic reciprocal salt pair system. Skau Evald L., Magne Frank C., Mod Robert R.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 1, 107—114 (англ.; рез. нем., франц.)

Для тройной взаимной солевой системы, включающей циклогексиламинстеарат, циклогексиламинпальмитат, 2,2′-дипиридиламинстеарат и 2,2′-дипиридиламинпальмитат определены точки затвердевания бинарных систем и квазибинарных разрезов. Определены составы и точки первичной кристаллизации тройных перитектич. и эвтектич. смесей. Кажущиеся аномалии на кривых нагревания выбранных составов объясняются метастабильным равновесием.

С. Рубинчик

49598. Влияние температуры на экстракционную способность в равновесных тройных жидких системах. Исида (Ishida Kiyoharu), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 7, 864—866 (японск.)

49599. Равновесие жидкость — жидкость в тройных системах. Два углеводорода и один растворитель. Гладель, Дюранде (Équilibres liquide — liquide des systèmes ternaires: deux hydrocarbures et un solvant. Gladel Y. L., Durandet J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12**, № 1, 130—132 (франц.)

В дополнение к ранее опубликованным работам (РЖХим, 1957, 42131, 45528; 1958, 40964) приводится перечень 45 тройных систем (два углеводорода — один р-ритель), сведения о равновесии в которых опубликованы в периодич. научной литературе в 1956 г. Библ. 8 назв.

В. Щекин

49600 К. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. [Справочник]. Вып. 6. Ред. **Тиличеев М. Д.** М., Гостоптехиздат, 1957, 734 стр., илл., 32 р.

См. также: Фазовые переходы 49370, 49374, 49385, 49414, 49454, 49463, 49470, 49476, 49701. Термохимия 49829. Термодинамика: кристаллов 49404, 49409, 49422; жидкостей, газов 49306, 49472; растворов 49688, 49694, 49695, 49697—49699, 49713, 49715. Уравнения состояния 49474, 49475. Равновесия 49320, 49703, 49705, 49815, 49819, 49826, 50182. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 50947; неорганич. 49363, 49364, 49445, 49733, 49734, 50693, 50997, 50998, 51052, 51056, 51058, 51062, 51064; органич. 49689, 49710—49712, 49938, 50613, 50615, 52504, 52506. Приборы 50097, 50098. Термодинамич. св-ва дв. электрич. слоя 49721. Теплоотдача при кипении бинарных смесей 50593. Сплавы циркония 50834. Термодинамика получения HCl 50872. Энтропия упругих сред 52532

КИНЕТИКА.
ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

49601. Механизм химических реакций. Хиншелвуд (The mechanism of chemical reactions. Hinshelwood Cyril), Chemistry and Industry, 1957, № 51, 1642—1646 (англ.)

Доклад на годичном собрании Королевского о-ва 30 ноября 1957 г.

49602. Некоторые замечания к механизму химических реакций. Хиншелвуд (Some observations on the mechanism of chemical reactions. Hinshelwood Cyril), Nature, 1957, **180**, № 4597, 1233—1236 (англ.)

См. пред. реф.

49603. Новые проблемы в области цепных реакций. Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1298—1313

Доклад на сессии Отделения химических наук АН СССР 31 октября 1957 г.

49604. Инициирование цепных органических реакций. Бартлетт (The initiation of organic chain

reactions. Bartlett Paul D.), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 275—290 (англ.)

Обзорный доклад. Библ. 21 назв.

49605. **Некоторые современные проблемы гомогенного катализа. Николаев Л. А.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1186—1202

Обзор. Библ. 58 назв. Г. Королев

49606. **Несколько замечаний о польских работах в области химической кинетики. Тшебятовский** (Kilka uwag o pracach polskich w zakresie kinetyki chemicznej. Trzebiatowski Włodzimierz), Kosmos (Polska), 1957, B3, № 3, 181—183 (польск.)

49607. **Соображения по кинетике гетерогенных реакций. Имре** (Új elvi megjegyzések a heterogén reakciókinetikahoz. Imre Lajos), Acta Univ. debrecen., 1954, 1, 163—186 (венг.)

49608. **Сечения рассеяния при столкновениях между нейтральными атомами. Паули** (Weitere Wirkungsquerschnitte bei Zusammenstößen zwischen neutralen Atomen. Pauly Hans), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 12, 600—606 (нем.)

По изменению интенсивности мол. пучка измерены сечения рассеяния атомов Na, K, Rb, Se на атомах Hg и N_2. Поперечники столкновения ($\times 10^8$ *см*) при 130—270° для NaHg, KHg, RbHg, ScHg, NaN_2, KN_2, RbN_2, SrN_2 равны 25,2; 26,4; 28,5; 31,0; 13,3; 14,57; 15,8; 17,0. Рассеяние определяется главным образом дальнодействующими ван-дер-ваальсовыми силами. Ван-дер-ваальсову постоянную C можно найти, если считать, что миним. угол рассеяния Θ определяется квантовомеханич. соотношением неточностей $\Theta \approx h/4\pi m v a$, где v — относительная скорость частиц, m — приведенная масса, a — прицельный параметр. Для перечисленных выше парных столкновений константа C равна 96; 96; 87; 90; 4,4; 5,7; 6,8; 7 (10^{-58} *эрг см*^{6}). Приведено описание аппаратуры. Е. Никитин

49609. **Реакции ионов в газовой фазе. IV. Вода. Ламп, Филд, Франклин** (Reactions of gaseous ions. IV. Water. Lampe F. W., Field F. H., Franklin J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6132—6135 (англ.)

Изучались ионно-молекулярные р-ции, происходящие в ионизационной камере масс-спектрометра и приводящие к образованию вторичных ионов H_3O^+ (или HD_2O^+) при ионизации следующих газов и смесей: H_2O, D_2O, H_2O-CH_4, D_2O-H_2, C_6H_6-D_2O, C_3H_8-D_2O, цикло-C_3H_6-D_2O и *н*-C_4H_{10}-D_2O. Измерены уд. скорости k (*см*^{3}/*моль сек*, первая цифра) и сечения $f\sigma$ (*см*^{2}, вторая цифра) р-ций, происходящих в вытягивающем электрич. поле с напряженностью $E = 10$ *в/см*:
$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$ $1{,}26 \cdot 10^{-9}$; $0{,}95 \cdot 10^{-14}$;
$(H_2O + CH_4)^+ + H_3O^+ + CH_3$ $2{,}46 \cdot 10^{-9}$; $1{,}8 \cdot 10^{-14}$;
$D_2O^+ + D_2O \rightarrow D_3O^+ + OD$ (1) $1{,}19 \cdot 10^{-9}$; $1{,}02 \cdot 10^{-14}$;
$(D_2O + CH_4)^+ \rightarrow HD_2O^+ + CH_3$ (2) $1{,}99 \cdot 10^{-9}$; $1{,}48 \cdot 10^{-14}$;
$D_2O^+ + H_2 \rightarrow HD_2O^+ + H$ (3) $0{,}643 \cdot 10^{-9}$; $0{,}63 \cdot 10^{-14}$.
Идентификация ионов, участвующих в р-ции, производилась путем сравнения потенциалов появления первичных и вторичных ионов. С увеличением напряженности поля сечения р-ций уменьшаются и стремятся к постоянной величине. Этот результат противоречит ф-ле, полученной авторами ранее (РЖХим, 1957, 73939) в предположении, что взаимодействие иона с молекулой определяется поляризационным притяжением. Экстраполируя $f\sigma$ к $E = 0$, авторы получили для р-ции (1) $k = 2{,}19 \cdot 10^{-9}$, $f\sigma = 2{,}46 \cdot 10^{-14}$, для (2) $3{,}36 \cdot 10^{-9}$ и $3{,}55 \cdot 10^{-14}$, для (3) $3{,}05 \cdot 10^{-9}$ и $1{,}39 \cdot 10^{-14}$. Отмечается значение ионно-молекулярных р-ций в радиационной химии. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 24194. Е. Франкевич

49610. **Реакции радикалов CD_3 с бутенами. Мак-Несби, Гордон** (Reactions of CD_3 radicals with the butenes. McNesby James R., Gordon Alvin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5902—5906 (англ.)

Фотолиз $(CD_3)_2CO$ в присутствии бутена-1 (I), *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2 или изобутена под действием света Hg-лампы изучен при 220—504°. Продукты р-ции анализировались масс-спектрометрически (РЖХим, 1956, 35342) и хроматографически (РЖХим, 1957, 30942). Обнаружены большие кол-ва CH_4 и CH_3D, выходы которых возрастают с увеличением т-ры. Пропилен появляется лишь при достаточно высоких т-рах. В продуктах фотолиза I отношение метан : пропилен уменьшается с увеличением т-ры, а отношение этан : : этилен практически не зависит от т-ры. По мнению авторов, радикалы CD_3, образующиеся при фотолитич. расщеплении $(CD_3)_2CO$, реагируют затем с бутенами двумя путями: 1) присоединение по двойной связи с образованием соответствующих пентильных радикалов с последующим отщеплением от них радикалов CH_3; 2) отрыв одного атома H от атома C, находящегося в α-положении к двойной связи, с образованием CD_3H. Предполагается, что образующийся при фотолизе бутена-1 пропилен-D_3 является продуктом присоединения CD_3 к атому C в α-положении к двойной связи. Г. Королев

49611. **Реакции фенильных радикалов в газовой фазе. Тейлор** (Gas phase reactions of phenylradicals. Taylor G. W.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 739—741 (англ.)

Пиролиз бензила (I) в газовой фазе (давл. I 300 *мм* рт. ст.) при 450°, чистого и в атмосфере CO_2 (давл. CO_2 20 *атм*), идет с образованием смолы. Образования заметных кол-в дифенила (II) не установлено. В присутствии C_6H_6 (0—30 *атм*) образуется 0,8—1,6 моля II на 1 моль разложившегося I. C_6H_6 не влияет на скорость пиролиза I. В присутствии антрацена и нафтацена образуются соответственно 9-; 9,12- и 1,9-фенилантрацены и 5 -и 5,12-нафтацены; образование дифенила и C_6H_6 не установлено. Антрацен, нафтацен и C_6H_6 в этих условиях не разлагаются. В небольших кол-вах в присутствии всех добавок образуется CH_4, C_2, H_2, смола, углеводороды. Авторы считают, что дифенил образуется в результате р-ций: $C_6H_5COCOC_6H_5 = 2C_6H_5 + 2CO$; $C_6H_5 + ArH \rightarrow C_6H_5Ar + H$; $C_6H_5 + H = C_6H_6$ (где Ar — ароматич. радикал). Образование избытка дифенила (в расчете на 1 моль разложившегося I) в присутствии C_6H_6 авторы объясняют р-циями $H + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H_2$; $H + C_6H_5COCOC_6H_5 = C_6H_5CHO + C_6H_5 + CO$. Р. Милютинская

49612. **Кинетика распада диазометана в струе азота. Шантарович П. С.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 255—258

Термический распад CH_2N_2 в струе N_2 при $< 500°$ приводит к образованию C_2H_4 и N_2. Р-ция следует 1-му порядку с константой скорости $K = 0{,}8 \cdot 10^{11}$ exp $(-31\,750 / RT)$ сек.$^{-1}$. При $> 500°$ в продуктах р-ции появляются C_2H_6, C_2H_2, небольшие кол-ва C_4H_{10} и C_3H_8, а также уголь. Предполагается, что при высоких т-рах наряду с димеризацией первично образовавшихся метиленовых радикалов происходит их диспропорционирование и р-ция с CH_2N_2, приводящая к появлению вторичных продуктов. А. Шилов

49613. **Скорость реакции между азотом и металлическим гафнием. Эдуардс, Меллой** (The rate of reaction of nitrogen with hafnium metal. Edwards Russell K., Malloy Glenn T.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 45—47 (англ.)

Дилатометрически изучена кинетика р-ции между N_2 и металлич. Hf (образцы которого предварительно обезгаживались откачиванием до 10^{-5} *мм* рт. ст. при т-ре опыта в течение 1—1,5 часа) при 876—1034° и давл. (p_{N_2}) 38—402 *мм* рт. ст. Скорость р-ции (w) следует ур-нию: $w^2 = k_p t + C$, где t — время, C — кон-

станта, обусловленная ошибкой в отсчете нулевого момента превращения $k_{p_i} \approx p_{N_2}^{1/2}$. При 1029° и p_{N_2} = = 280 *мм* рт. ст. $k_p = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ *г²/см⁴ мин*. Энергия активации (E) = 57 *ккал/моль*. Рентгенографически показано, что образующийся на поверхности Hf золотисто-желтый продукт р-ции является твердым р-ром HfN в Hf. По мнению авторов, диффузия является лимитирующей стадией превращения. Скорость р-ции металл + N_2 падает в ряду Ti, Zr, Hf, а E возрастает.
Г. Королев

49614. Кинетика окисления углеводородов. I. Общие положения. Методика эксперимента. II. Некатализированное окисление этана. Сабо, Гал (On the kinetics of the oxidation of hydrocarbons, I. General remarks. Experimental technique. II. The non-catalyzed oxidation of ethane. Szabó Z. G., Gál D.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 10, № 4, 387—394; 395—411 (англ.; рез. русск., нем.); Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3—4, 379—386, 387—403 (венг.)

I. Введение и описание методики проведения опытов.

II. Скорость окисления C_2H_6 при 462—484° и давл. 244—366 *мм* рт. ст. в отсутствие катализаторов измерялась по изменению давления (Δp). При изменении конц-ии O_2 в смеси характер зависимостей $\Delta p = [O_2]$ и τ(макс.) = $[O_2]$ (где τ(макс.) — время достижения максим. скорости р-ции) резко меняется при $[O_2] \approx \approx 30\%$. Кинетич. кривые описываются ур-нием $\Delta p = N_0 \exp(\varphi t)$. Изменение начального давления p_0 и т-ры (T) в смесях с $[O_2]$ 22 и 41% различно влияет на τ(макс.) и φ. Для φ получены значения $1{,}7 \cdot 10^{-13}\, p_0^{4{,}9}$ и $k \exp(-31{,}35/T)$ в 1-м случае и $10^{-7}\, p_0^{2{,}42}$ и $k \exp(-32{,}88/T)$ — во 2-м. Авторы считают, что механизм процесса окисления C_2H_6 при больших и малых $[O_2]$ различен.
З. Майзус

49615. Исследование реакции окисления метана при помощи меченых атомов. Сообщение 2. О механизме образования двуокиси углерода. Мошкина Р. И., Налбандян А. Б., Нейман М. Б., Феклисов Г. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 801—805

Выходы CO и CO_2 в р-ции окисления CH_4 в присутствии 0,9% меченого CO при 575° растут с увеличением времени контакта от 1 до 7 сек., а уд. активности (α) CO и CO_2 уменьшаются. Сопоставление кривых изменения α_{CO} и α_{CO_2} и сравнение скорости накопления CO_2 со скоростью ее образования из CO указывает на то, что лишь ~ 25% CO_2 образуется путем окисления CO. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 77583. З. Майзус

49616. О взаимодействии между озоном и гидроперекисью метила. Клейменов Н. А., Налбандян А. Б., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 125—127

Кинетические кривые взаимодействия гидроперекиси метила (I) с O_3 (конц-ия O_3 в 5—6 раз меньше конц-ии I) хорошо описываются мономолекулярным законом. С повышением т-ры от 25 до 64° константа скорости р-ции растет от $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$, энергия активации равна 7 *ккал/моль*. В продуктах р-ции обнаружено 80% CH_3OH и 6% CH_2O. Авторы считают, что первичными продуктами окисления углеводородов в присутствии O_3 являются соответствующие гидроперекиси, которые затем быстро переходят в спирты.
З. Майзус

49617. Образование перекиси водорода при окислении формальдегида. Маркевич А. М., Филиппова Л. Ф., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2649—2655

В продуктах р-ции CH_2O с кислородом воздуха при ~500° в струевых условиях обнаружены перекиси (до 27% на исходный CH_2O) и небольшие кол-ва HCOOH. Баланс по *C* свидетельствует о том, что первичным перекисным соединением является H_2O_2. Кинетика выделения J_2 при титровании продуктов р-ции отлична от кинетики выделения J_2 из чистой H_2O_2; авторы объясняют это образованием диоксиметилперекиси вне реакционного сосуда.
З. Майзус

49618. Определение скорости и механизма протолизации ионов ди- и триметиламмония методом протонного магнитного резонанса. Лёвенштейн, Мейбум (Rates and mechanisms of protolysis of di- and trimethylammonium ions studied by proton magnetic resonance. Loewenstein A., Meiboom S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1067—1071 (англ.)

Методом ядерного магнитного резонанса измерены скорости обмена протонами в р-циях: $RNH^+ + H_2O \rightarrow RN + H_3O^+$ (1), $RNH^+ + OH^- \rightarrow RN + H_2O$ (2), $RNH^+ + NR \rightarrow RN + HNR$ (3), $RNH^+ + OH_2 + NR \rightarrow RN + H_2O + {}^+HNR$ (4), где $R - H(CH_3)_2$ или $(CH_3)_3$. Получены следующие значения констант (*л/моль сек*): диметиламмоний $k_1 < 0{,}4 \cdot 10^{-2}$, $k_2 < 10^{11}$, $k_3 = 0{,}4 \cdot 10^8$, $k_4 = 5{,}6 \cdot 10^8$; триметиламмоний $k_1 = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$, $k_2 < 10^{11}$, $k_3 = 0{,}0 \cdot 10^8$, $k_4 = 3{,}1 \cdot 10^8$.
Е. Никитин

49619. Исследование водородного обмена с жидким фтористым дейтерием. Варшавский Я. М., Ложкина М. Г., Шатенштейн А. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1377—1386 (рез. англ.)

Целью работы является сравнение реакционной способности органич. соединений при р-циях электрофильного замещения водорода, а также выяснение вопроса о влиянии диэлектрич. постоянной р-рителя на скорость изотопного обмена водорода с к-тами. Приведены качеств. данные по растворимости 40 органич. в-в в жидком DF, а также по влиянию добавок BF_3 на растворимость и окраску р-ров. Экспериментально определена величина коэф. распределения α дейтерия между связями C—H и H—F (на примере системы C_6H_6 — HF). Среднее значение $\alpha = 1{,}16$ (при 20°) соответствует в пределах ошибок опыта (±0,05) величине α, рассчитанной из спектральных данных (РЖХим, 1956, 31912, 57474). Измерены скорости водородного обмена с бензолом, нафталином, антраценом и фенантреном, а также с замещ. бензола и некоторыми насыщ. углеводородами. Обнаружено общее ускорение обмена по сравнению с жидким DBr: константы скорости обмена при 25° в бензоле равны $1 \cdot 10^{-3}$ (HF) и $5 \cdot 10^{-8}$ сек.$^{-1}$ (HBr). Это ускорение объясняется высокой диэлектрич. постоянной жидкого HF, в котором происходит ионизация органич. в-в. Изучено ускоряющее действие BF_3 на обмен, которое обусловлено тем, что молекулы BF_3 связывают ионы F^- в ионы BF_4^- и, следовательно, смещают равновесие $C_6H_6 + HF \rightleftarrows C_6H_7^+ + F^-$ в правую сторону. Так же как и в случае других кислых р-рителей, обмен в производных бензола облегчается введением электронодонорных заместителей и тормозится электроноакцепторными заместителями. Суммарная скорость обмена в антрацене меньше, чем в бензоле (в отличие от случая обмена с HBr), что объясняется избирательной ионизацией антрацена, обусловленной присоединением протонов главным образом в мезо-положения. Поскольку обмен в положительно заряженных ионах с к-тами должен быть затруднен, то обмен в антрацене быстро происходит только для двух атомов H в мезо-положении, а обмен остальных атомов и, следовательно, суммарный обмен, сильно замедлен. Насыщ. углеводороды, содержащие третичный атом C, вступают в обменную р-цию с DF, а в присутствии BF_3 обмениваются атомы H углеводородов, не содержащих третичного атома. Работа выполнена в аппаратуре из монель-металла. Спец. опыты, проведенные с использованием платиновых и тефлоновых пробирок, показали, что наблюдаемая скорость обмена не зависит от материала аппаратуры.
Я. Варшавский

49620. **Исследование влияния первичного солевого эффекта на кинетику. Сообщения III, IV. Карассити, Деяк** (Ricerche sull'effetto cinetico primario di sale. Nota III, IV. Carassiti Vittorio, Dejak Camillo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, 15, № 3, 63—68; Ann. chimica, 1957, 47, № 10, 1068—1080 (итал.)

III. Исследован первичный солевой эффект нитратов Na, NH_4, K, Mg, Ca, Sr и Ba при различных конц-иях вплоть до ионной силы ~ 4 в р-ции между йодидом и персульфатом K при 20—50°. Солевой эффект нитратов меньше, чем соответствующих хлоридов в этой же р-ции; по величине эффекта нитраты располагаются в порядке Ba > Sr > Ca > Mg и K > NH_4 > Na. Теоретич. расчет на основе современных теорий р-ров сильных электролитов, в частности расчет с использованием корректирующей функции «эффективной диэлектрич. константы» Бонино, дал хорошее совпадение между эксперим. и расчетными данными.

IV. Исследовано влияние нитратов Li, Na, K, Mg, Ca, Sr и Ba на кинетику р-ции между $AgNO_3$ и Na-формиатом при 50° и в интервале конц-ии 0,05—0,10 н. Кинетич. эффект этих солей отрицателен. В связи с отсутствием закономерности в изменении кинетич. констант со временем для нахождения k и k_0 использовано определение времени полураспада с последующей обработкой получаемых данных методом наименьших квадратов. Дается крит. обзор ранее опубликованных работ. В. Щекин

49621. **Кинетика реакции взаимодействия раствора алюмината натрия с известью. Дроздов Б. В., Малышев М. Ф.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1600—1604

Исследование кинетики р-ции р-ра алюмината Na с CaO протекает на поверхности кусочков извести. Образование твердой пленки алюмината Ca приводит к затруднению диффузии и торможению процесса. Л. Обухова

49622. **Разложение ксантогената в кислом растворе. Ивасаки, Кук** (The decomposition of xanthate in acid solution. Iwasaki Iwao, Cooke Strathmore R. B.), J. Amer Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 285—288 (англ.)

Кинетика разложения этилксантогената K (I) изучалась при 23,5° и pH 0,1—4,71 по изменению оптич. плотности р-ра при 301 *мμ* (убыль I). Р-ция 1-го порядка, причем константа скорости растет с уменьшением pH до предельного значения. Предполагается, что распадается неионизованная молекула ксантогеновой к-ты (II), а наблюдаемая мономолекулярная константа скорости при малых pH $k = 4{,}3$ мин.$^{-1}$ является истинной константой скорости распада II (k_3). При больших pH k должна быть равна $k_3[H^+]/K$, где K — константа диссоциации II. Из кинетич. данных найдено значение $K = 0{,}020$ в отличие от значения 0,030, полученного ранее электрохим. методами. Д. Кнорре

49623. **Кинетика разложения этилксантогената натрия в едкой щелочи. Вронский** (Kinetyka rozkładu etyloksantogenianu sodu w ługu sodowym. Wroński Mieczysław), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1957, Ser. 2, № 3, 177—185 (польск.; рез. русск., нем.)

Определена зависимость скорости разложения C_2H_5-OCSSNa с образованием Na_2S и Na_2CS_3 от конц-ии едкой щелочи, т-ры и присутствия Na_2S. Разложение ксантогената осуществляется двумя независимыми путями: $ROSS^- = RO^- + CS_2$ и $ROCSS^- + OH^- = ROH + CS_2O^{2-}$. Скорость разложения ксантогената выражается ур-нием: $-dx/dt = k_1x + k_2x(NaOH)^2$. Резюме автора

49624. **Об уравнении скорости для окисления изопропилового спирта персульфатом. Левитт, Малиновский** (On the rate equation for the persulfate oxidation of isopropyl alcohol. Levitt L. S., Malinowski E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2018—2019 (англ.)

Авторы сообщают, что выведенное ими ранее (РЖХим, 1956, 53942) ур-ние скорости окисления изопропилового спирта персульфатом неверно. Недавно полученные кинетич. данные показывают, что предельная скорость р-ции достигается также при постоянной конц-ии спирта и высоких начальных конц-иях персульфата. В. Пикаева

49625. **Порядок реакции и лимитирующие стадии процесса обесфосфоривания стали. Есин Н. А., Шихов В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 69—77

Используя радиоактивный P, авторы определили порядок р-ции процесса обесфосфоривания стали при 1550°. Анализируя кинетику перехода P из стали в шлак и из шлака в сталь, авторы делают заключение о 2-м порядке р-ции по P; предполагается, что процесс лимитирует десорбция аниона PO_4^{3-}, протекающая на поверхности раздела фаз. Л. Обухова

49626. **Изучение химизма биологического действия окисления у растений при помощи тяжелого изотопа кислорода O^{18}. Вартапетян Б. Б.**, Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 124—128. Дискус. 134—142

Для проверки роли кислорода атмосферы и кислорода воды в процессе окислительного распада органич. в-ва в живых организмах проводились опыты с применением H_2O^{18} и кислорода, обогащенного O_2^{18} на 10—12-дневных этиолированных ростках пшеницы сорта «озимая московская № 2453». Показано, что O_2, поглощенный при дыхании, не входит в состав углекислоты дыхания, а идет на биосинтез воды в тканях растения и что источником кислорода углекислоты дыхания является вода. З. Майзус

46627. **Некоторые особенности кинетики присоединения йодистого водорода к ненасыщенным соединениям. Шилов Е. А., Миронова Д. Ф.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 564—567

Показано, что J_2 катализирует присоединение HJ к циклогексану (I) и хлористому аллилу (II) в бензоле, причем $-d[HJ]/dt = k_3[M][HJ][J_2]$, где M — молекула олефина. k_3 для I в интервале 4—30° не зависит от т-ры и равна 6,7 *л²моль⁻² сек⁻¹*. Р-ция с II идет значительно медленнее, а с 1,2-диметилциклогексеном-1 значительно быстрее, чем с I, что свидетельствует об электрофильном механизме р-ции. В CH_3COOH р-ция HJ с I несколько замедляется J_2. В этом случае $-d[HJ]/dt = k_3'[M][HJ]^2$; энергия активации 14,7 *ккал/моль*. II в CH_3COOH не присоединяет HJ. Присоединение HJ к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой к-ты (III) в бензоле идет быстрее, чем присоединение к I, и следует ур-нию $-d[HJ]/dt = k_2[III][HJ]$; k_2 в интервале 3—30° не зависит от т-ры; J_2 замедляет р-цию. Предполагается, что механизм р-ции III с HJ является нуклеофильным. Отсутствие энергии активации при присоединении HJ к I и III в бензоле авторы объясняют образованием промежуточного комплекса типа π-комплекса $C_6H_6 \rightarrow HJ$, теплота образования которого близка к энергии активации последующей р-ции. Предполагается, что каталитич. действие J_2 в р-ции HJ с I и II связано с быстрым йодированием олефина в присутствии HJ и последующим восстановлением дийодпроизводного. А. Шилов

49628. **Разложение нитрамида в анизоле, катализированное производными анилина. Фетс, Керр, Мак-Клур, Слейтер, Стил, Тротман-Дикенсон** (The decomposition of nitramide in anisole catalysed by aniline derivatives. Fettes G. C., Kerr J. A., McClure A., Slater J. S., Steel C., Trot-

man-Dickenson A. F.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2811—2813 (англ.)

При 7—55° манометрически измерены скорости разложения нитрамида в анизоле, катализированного производными анилина, и определены соответствующие значения каталитич. констант k. Из температурной зависимости k найдены энергии активации E и предэкспоненты для диметил- и диэтил-*n*-толуидина, метил- и диметиланилина, *м*- и *о*-хлоранилинов и анилина. Во всех случаях, кроме *о*-хлоранилина, величины k и E удовлетворяют соотношению $\lg k_{25°}$ (*кг/моль мин*) = 23,2—1,63 E (*ккал/моль*). Г. Королев

49629. **Деалкилирование алкилароматических углеводородов. II. Деалкилирование нефтей, получающихся из каменноугольного дегтя. Бетс, Поппер, Силсби** (The dealkylation of alkyl aromatic hydrocarbons. II. The dealkylation of coal tar naphthas. Betts W. D., Popper F., Silsby R. I.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 9, 497—503 (англ.)

При 540—660° и давл. H_2 100 *атм* в цилиндрич. реакционном сосуде из нержавеющей стали изучено термич. деалкилирование (ТД) $C_6H_5CH_3$ (I), 5°ксилола (представляющего собой смесь 45% *м*-ксилола (II)+18% *n*-ксилола (III) + 15% *о*-ксилола (IV) + 6,8% $C_6H_5C_2H_5$) и двух коммерческих фракций нефти: фракции переработки смолы коксовых печей (V), содержащей много индена и индана и несколько меньше кумарона, и фракции смолы (VI), полученной при газификации в вертикальной реторте и состоящей главным образом из полиметилбензолов. Продукты ТД II — IV анализировались методом ИК-спектров, продукты ТД I, V и VI — методом газо-жидкостной хроматографии; газообразные продукты ТД определялись при помощи газоанализатора типа аппарата Орса. Скорость ТД следует ур-нию $-d[X]/dt = k[X][H_2]^{1/2}$, где X — исходное в-во, k — константа скорости в $(л/моль)^{1/2}$ $сек^{-1}$; k_I равна $1{,}88\cdot10^9$ exp (— 4 000 / RT), $k_{II} = 1{,}85\cdot10^{10}$ exp (— 47 800 / RT), $k_{III} = 2{,}10\cdot10^9$ exp (— 44 900 / RT), $k_{IV} = 4{,}49\cdot10^6$ exp × (— 34 000 / RT). Предэкспонент для k_I в ~3 раза меньше величины, полученной экстраполяцией результатов при атмосферном давлении (РЖХим, 1957, 63094). При 650° 5°ксилол и полиметилбензолы, содержащиеся в VI, практически полностью превращаются в C_6H_6 и I; парафинсодержащие компоненты при этом крекируются до газов; при увеличении молярной доли H_2 в исходной смеси уменьшается содержание высококипящих продуктов ТД. ТД V при 650° практически не имеет места и наблюдается лишь гидрогенизация составных компонентов V (в основном индена до индана). Часть I см. РЖХим, 1957, 63094. Г. Королев

49630. **Распад малоновой кислоты в N-замещенных производных анилина и в диэтилциклогексиламине. Кларк** (The decomposition of malonic acid in N-substituted aniline derivatives and in diethylcyclohexylamine. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1575—1578 (англ.)

Р-ция декарбоксилирования малоновой кислоты в N-метиланилине (I), N,N-диметиланилине (II), N,N-диэтиланилине (III) и N,N-диэтилциклогексиламине (IV) при 115—140° следует кинетически 1-му порядку. Предэкспоненциальный фактор (в $сек.^{-1}$) и энергии активации (в *ккал/моль*) равны соответственно I $1{,}54\cdot10^{12}$ и 27,4, II $8{,}35\cdot10^{11}$ и 27,0, III $3{,}6\cdot10^{11}$ и 26,2, IV $12{,}27\cdot10^{11}$ и 26,7. А. Шилов

49631. **Спектрографическое исследование пламен газов при высоких давлениях. Дидериксен, Вульфхард** (Spectrographic examination of gaseous flames at high pressure. Diederichsen J., Wolfhard H. G.), Proc. Roy. Soc., 1956, A236, № 1204, 89—103 (англ.)

Получены эмиссионные спектры диффузионных пламен и пламен предварительно перемешанных смесей для H_2, CO, CH_4 и C_2H_4 с O_2 или с воздухом. Спектральные линии, соответствующие радикалам C_2 и CH, отчетливо обнаруживаемые при 1 *атм*, практически нацело исчезают при увеличении давления до 20—40 *атм*, что, по мнению авторов, обусловлено повышением вероятности рассеивания энергии, выделяющейся при хим. р-циях в пламенах. Интенсивность линий HCO мало зависит от давления. Интенсивность полной эмиссии пламен горючее-воздух слабо меняется с увеличением давления, а интенсивность сплошного излучения сильно возрастает. В случае пламен горючее — O_2 т-ра пламени резко возрастает с увеличением давления, что приводит к значительному повышению эмиссии радикалов и молекул, находящихся в термодинамич. равновесии (OH и O_2). Обнаружены 3 типа сплошного излучения: 1) континуум, обусловленный эмиссией частиц углерода в пламени, при горении углеводородов; 2) континуум, обусловленный рекомбинацией $CO + O \rightarrow CO_2 + h\nu$ при горении CO; и 3) континуум, обусловленный процессом $OH + OH \rightarrow H_2O_2 + h\nu$ при горении H_2. Г. Королев

49632. **Измерение температурной флуктуации в пламенах. Кунуги, Дзинно, Хасимото** (Kunugi Masanaga, Jinno Hiroshi, Hashimoto Hachiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 118—121 (японск.)

49633. **Измерение интенсивности ионизации в пламенах. Россихин В. С., Нестерко Н. А.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2663—2667 (рез. англ.)

Измерялись вольтамперные характеристики пламен (П) в смесях C_2H_2 с O_2 и воздухом в условиях кратковременного пребывания электродов во внутреннем конусе П. Приведенные характеристики показывают наличие тока насыщения $I_н$, величина которого в смесях C_2H_2-воздух максимальна при 10% C_2H_2; в смесях C_2H_2-O_2 $I_н$ на порядок больше. Принимая толщину зоны р-ции в П воздушных смесей $2\cdot10^{-2}$, а для кислородных смесей $2\cdot10^{-3}$ *см* и определяя соответствующий объем зоны V, вычисляют интенсивность ионизации $q = I_н / eV$, равную ~10^{18} для кислородных и 10^{15}—10^{16} $см^{-3}$ $сек^{-1}$ для воздушных смесей. Эти величины рассматриваются как указание на нетермич. происхождение ионизации в П. А. Соколик

49634. **Соотношение между скоростью горения предварительно смешанных газов и скоростью образования активных радикалов. Ямадзаки** (Yamazaki Kiroku), Кагё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 121—123 (японск.)

49635. **Диффузионные пламена. Яги** (Yagi Sakae), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 99—105 (японск.)

49636. **Пределы воспламенения смесей H_2-Cl_2-воздух. Хикита, Урано** (Hikita Tsutomu, Urano Keikichi), Кагё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 136—138 (японск.)

49637. **Светящаяся оболочка пламени в богатых ацетилено-кислородных смесях. I. Спектроскопические измерения температуры. II. Свободный радикал и интенсивность континуума, ее влияние на излучение C_3. Марр** (The luminous mantle of fuel-rich oxyacetylene flames. I. Spectroscopic temperature measurements. II. Free radical and continuum intensities, and their influence on C_3 emissions. Marr G. V.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 11, 1265—1274; 1275—1283 (англ.)

I. Исследовались ротационные т-ры (РТ) светящейся оболочки, окружающей внутренний конус пламени

в ацетилено-кислородных смесях с избытком C_2H_2 2,5—4,2 от стехиометрического. С учетом эффекта самопоглощения определены РТ для радикалов C_2, CH, OH, мало изменяющиеся в указанных пределах состава смеси и составляющие 3680 ± 100° K для C_2; 3350 ± ± 300° K для CH; 2850 ± 100° K для OH. Учитывая различное влияние размеров пламени на наблюдаемую РТ, в качестве подлинной т-ры для смесей с избытком $C_2H_2 < 3{,}5$ от стехиометрии, автор принимает 3000 ± ± 200° K; при бо́льшем избытке C_2H_2 2900 ± 200° K. В исследуемой части пламени в отличие от реакционной зоны нет значительного отклонения от термодинамич. равновесия для РТ.

II. Методом, описанным выше, измерялась интенсивность излучения (ИИ) для электронного возбуждения радикалов $CN(^2\Sigma)$, $CH(^2\Delta)$, $C_2(^3\Pi)$, $C_3(\Sigma)$ в пламени смесей C_2H_2-O_2 на небольших расстояниях над вершиной внутреннего конуса. Для всех радикалов максимум ИИ расположен в пределах смесей с избытком 2,5—3 от стехиометрии. При переходе от реакционной зоны к оболочке ИИ резко падает для C_2 и CH, медленно для C_3 и возрастает для CN. Сопоставляя интенсивность континуума в области 3000—5200 A с излучением черного тела при средней т-ре пламени, определенной ранее (~2900° K), автор заключает, что последняя составляет лишь малую долю наблюдаемого излучения, совпадающего со спектром C_3. Источником возбуждения этого спектра предполагаются р-ции: $C_2 + CH \rightarrow C_3 + H + \sim 90$ *ккал* и $C + C_2 \rightarrow C_3 + \sim 170$ *ккал*. А. Соколик

49638. **Структура ударной волны в аргоне. Бонд** (Structure of a shock front in argon. Bond John W., Jr), Phys. Rev., 1957, **105**, № 6, 1683—1694 (англ.)

При теоретич. исследовании состояния плазмы, состоящей из атомов Ar в различных степенях возбуждения, ионов Ar^+ и электронов, за фронтом ударной волны (УВ) применен метод расчета функций распределения, приспособленный для электронных вычислительных машин. Расчеты функций распределения проведены в пределах увеличения плотности в УВ до 20 и т-р до 26 000° K. Равновесное состояние плазмы рассматривается для скоростей УВ 3—9 · 10^5 *см/сек* при p_1 = 1,0 и 59,3 *см* рт. ст. Исходя из теории Ландау (Phys. Z. Sowjetunion, 1936, **10**, 154), авторы делают вывод, что установлению равновесного распределения трансляционной энергии по степеням электронного возбуждения атомов Ar способствует возникновение ионизации (в достаточно мощных УВ), так, что с увеличением скорости УВ возрастает неравновесный скачок т-ры, но вместе с тем сокращается и его ширина. Степень ионизации может сильно снижаться от загрязнений, напр. O_2, поглощающих энергию на возбуждение вибрационных и ротационных степеней свободы. Упоминается ряд неопубликованных измерений в Ar и Xe, подтверждающих наличие определенного интервала времени между возбуждением ионизации и появлением свечения, соответствующего установлению равновесия в УВ, а также другие выводы теории. А. Соколик

49639. **Влияние диаметра трубы на давление в детонационной волне в газах. Эдуардс, Вильямс** (Effect of tube diameter on the pressures in gaseous detonation waves. Edwards D. H., Williams G. T.), Nature, 1957, **180**, № 4595, 1117 (англ.)

Регистрации распределения давления в детонационной волне (ДВ) в смеси $2H_2 + O_2$ по времени, осуществленные с помощью стержневого датчика, показывают, что при переходе к трубе достаточно малого диаметра (напр., 1,6 *см*) наблюдается резкое снижение давления непосредственно за пиком во фронте ДВ. Давления колебания, зарегистрированные на кривых, имеют период, равный времени распространения акустич. волны от стенок трубы к ее оси (63, 24 и 10 *μсек.* в трубах диам. 10; 3,8 и 1,6 *см* соответственно). Эти результаты рассматриваются как подтверждение гипотезы, объясняющей отвод энергии из ДВ воздействием волны разрежения, образующейся на стенках трубы. А. Соколик

49640. **Измерение скорости сгорания капли топлива. Вуд, Уайз** (Measurement of the burning constant of a fuel drop. Wood Bernard J., Wise Henry), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 9, 1068 (англ.)

Описана новая методика измерения константы скорости сгорания (КСС) мелких индивидуальных капель топлива, состоящая в проектировании силуэта горящей капли, подвешенной на кварцевой нити, на катод фотоэлемента. Фототок оказывается обратно пропорциональным поперечному сечению капли. Система предварительно калибруется с помощью стеклянных сфер известного диаметра (700—2000 μ), располагаемых в точке подвеса вместо капли. По наклону осциллографич. записи площади капли по времени определяется КСС. Расхождение в КСС, полученных для шести топлив по описанной методике и методом кинорегистраций, составляет 0—17%. В. Басевич

49641. **Явления, связанные с детонацией больших монокристаллов. Холланд, Кемпбелл, Мейлин** (Phenomena associated with detonation in large single crystals. Holland T. E., Campbell A. W., Malin M. E.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 10, 1217 (англ.)

Детонация в монокристалле ТЭНА инициировалась пулей или зарядом ВВ. Во втором случае скорость детонации в кристалле сначала резко возрастает от 5560 до 10 450 *м/сек*, а затем падает до 8280 *м/сек*. Инициирование детонации в монокристалле сильно затруднено по сравнению с насыпным зарядом. Крит. диаметр заряда монокристалла > 0,838 *см*. А. Борисов

49642. **Взаимодействие между нитратом аммония и тринитротолуолом при детонации. Савада** (Sawada Tugio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 2, 138—141 (японск.)

49643. **Реакция окиси углерода с напыленными бариевыми пленками. Блумер** (Reaction of carbon monoxide with evaporated barium films. Bloomer R. N.), Nature, 1957, **180**, № 4579, 249—250 (англ.)

Найдено, что качественно взаимодействие CO с напыленными пленками Ba протекает аналогично окислению этих пленок. При т-рах < 80° образуется защитная пленка продукта р-ции, препятствующая дальнейшему протеканию р-ции. При т-рах > 80° весь Ba полностью реагирует с CO. Высказано предположение, что р-ция между CO и Ba сводится к диссоциации CO и последующему окислению Ba в присутствии углерода. После образования 1-го монослоя р-ция протекает в соответствии с теорией Мотта. В. Фролов

49644. **Исследование кинетики реакции между зернистым порошком и газом на примере системы CaC_2 и N_2. Глок** (Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas System CaC_2 und N_2. Glock Ernst), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 5-6, 368—385 (нем.)

Рассмотрено общее ур-ние кинетики р-ции 2-го порядка между газом и твердым в-вом. Волюметрич. методом определена кинетика поглощения N_2 порошком CaC_2 (I) и зависимость ее от степени дисперсности порошка, т-ры р-ции и содержания CaF_2 (II) в I. Сделан вывод, что продукт р-ции на поверхности зерен I образуется в виде сплошного слоя, скорость роста которого замедляется с увеличением степени превращения I. Показано, что зависимость скорости р-ции от т-ры не может быть выражена простым одночленным ур-нием. При добавлении II к I скорость р-ции увели-

чивается, причем кинетич. кривые принимают S-образный вид, а содержание N_2 в слое продукта р-ции становится меньше стехиометрического. М. Сахаров

49645. К вопросу об окислении железа на воздухе при 700—1250°. Пандасси (Contribution à l'étude de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 700—1250° C. Paidassi Jean), Rev. metallurgie, 1957, 54, № 8, 569—585 (франц.)

Изучена кинетика окисления различных образцов чистого Fe армко и пюрон при 700—1250°. Полученные результаты подтверждают, уточняя их, более ранние данные (Benard G., Coquelle O., Rev. metallurgie, 1946, 43, 113). При 700—1250° окисная пленка состоит из трех сплошных компактных слоев: Fe_2O_3—Fe_3O_4—FeO. Увеличение толщины каждого из них подчиняется параболич. зависимости от времени и протекает только за счет диффузии ионов, существующих в данном слое. Равномерное окисление устанавливается при 700° приблизительно через час, при 1000° — через несколько минут. Отношение толщин слоев Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO к общей толщине соответственно равно 1, 4 и 95%. В изучаемом интервале т-р теплота активации роста каждого из трех слоев, а также и всего окисного слоя в целом равна 40 500 *кал/моль*. О. В.

49646. О состоянии границ зерен и границ зерен мозаичной структуры при реакциях между алюминием и водой. Альтенполь (Über das Verhalten von Korn- und Subkorngrenzen bei der Reaktion zwischen Aluminium und Wasser. Altenpohl Dietrich), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 5, 306—312 (нем.; рез. англ.)

Методами дифференциального термич. анализа и ИК-спектроскопии изучены состав и старение слоев γ-AlOOH (бемита), образующихся на поверхности Al при взаимодействии его с водой или с водяным паром при т-рах > 75°. Электронномикроскопич. методом обнаружена и изучена межкристаллитная коррозия на границах зерен в Al высокой чистоты при т-рах > 100°. Автор объясняет ее диффузией атомов H внутрь металла. О. П.

49647. Исследование самоподдерживающейся реакции железа с перманганатом калия методом температурных профилей. Влияние химически инертных веществ. Хилл (Temperature — profile investigation of self-sustained reaction between iron and potassium permanganate, with special reference to effects of chemically inert substances. Hill R. A. W.), Trans Faraday Soc., 1957, 53, № 8, 1136—1144 (англ.)

Взаимодействие слабо спрессованных порошков Fe и $KMnO_4$ (I) изучено по изменению т-ры во времени, т. е. по изменению «температурного профиля» в некотором сечении спрессованного столбика реагентов, через которое проходит стационарный фронт р-ции. Этим методом показано, что р-ция в смеси I-Fe протекает в 10^4 раз быстрее, чем разложение I в отсутствие Fe. Как было показано ранее (РЖХим, 1956, 57564), скорость р-ции в смеси I-Fe определяется разложением твердого I; поэтому автор считает, что Fe каталитич. ускоряет разложение I. «Инертные» примеси, т. е. примеси, не влияющие на тепловой эффект р-ции, как, напр., CaF_2 и NaF, снижают скорость р-ции в смеси I-Fe до значений, близких к скорости разложения I в отсутствие Fe, т. е. эти примеси ингибируют каталит. действие Fe. А. Ш.

49648. Кинетика хлорирования металлического и сульфидного серебра поваренной солью (в присутствии кремнезема). Зазубин А. И., Лебедев Б. Н., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1956, вып. 9, 94—104 (рез. каз.)

В трубчатой электропечи в токе воздуха исследована скорость хлорирования металлич. Ag смесью $SiO_2 + NaCl$ при соотношении $Ag : SiO_2 : NaCl = 1 : 15 : 20$ (1) при 100—1000° и хлорирования той же смесью при соотношения $AgS : SiO_2 : NaCl = 1 : 12{,}8 : 17{,}1$ (2) при 100—1200°. Скорость р-ции (1) (v_1) при 400—500° незначительна и определяется, по мнению авторов, скоростью хим. р-ции $2NaCl + SiO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + Cl_2$; при 700—800° v_1 значительна и лимитируется скоростью диффузии. Скорость р-ции (2) (v_2) при 500—700° значительно меньше v_1, и процесс лимитируется скоростью адсорбции и взаимодействия O_2 с поверхностью сульфида. При 700—1000° v_2 быстро возрастает, и процесс в 1-й стадии лимитируется скоростью адсорбционно-хим. акта, а затем переходит в диффузионную область и лимитируется скоростью диффузии кислорода воздуха и газообразных продуктов р-ции. Величина кажущейся энергии активации р-ции (1) при 500—800° равна (в *кал/мин*) 12 880, а р-ции (2) при 600—700° 28 245, а при 800—1000° 9570. В. Вассерберг

49649. Химические эффекты, вызываемые пластической деформацией при высоком давлении. Ларсен, Дриккамер (Chemical effects of plastic deformation at high pressure. Larsen H. A., Drickamer H. G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1249—1252 (англ.)

В результате пластич. деформации (ПД) при высоких давлениях (3000—50 000 *атм*) происходит превращение $4K_3Fe(CN)_6(\text{тв.}) \rightarrow 3K_4Fe(CN)_6 + Fe + 6/x(CN)_x$. При отсутствии ПД высокое давление хим. изменений не вызывает. При нагревании до ~250° наблюдается аналогичное превращение. Тем не менее, авторы считают, что хим. процесс, вызываемый ПД, не обусловлен повышением т-ры при деформации, а объясняется другими причинами. Предположены два возможных механизма явления: 1. Сближение анионов в результате ПД может привести к передаче электрона от одного аниона к другому, находящемуся в «менее стесненных» условиях; это вызовет уменьшение размера аниона-донора и тем самым ослабит искажения решетки. Анион-донор в дальнейшем отщепляет радикалы CN и теряет два других электрона. 2. Области решетки с повышенной конц-ией ионов K^+ могут служить ловушками для электронов, откуда последние способны либо возвращаться к аниону-донору, либо перейти к другому аниону и вызвать хим. превращение. В. Фролов

49650. Изучение синтеза Фишера — Тропша. XIV. Хэгговский карбид железа как катализатор. Шулц, Холл, Сэлигман, Андерсон. XV. Цементит как катализатор. Шулц, Холл, Дабс, Андерсон (Studies of the Fischer — Tropsch Synthesis. XIV. Hägg Iron Carbide as Catalysts. Shultz J. F., Hall W. K., Seligman B., Anderson R. B. XV. Cementite as catalysts. Shultz J. F., Hall W. K., Dubs T. A., Anderson R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 213—221; 1956, 78, № 2, 282—285 (англ.)

XIV. Хэгговский карбид Fe, полученный обработкой восстановленных образцов сплавленных Fe-катализаторов (K_1) окисью углерода или смесью $1H_2 + 4CO$, опробован как катализатор синтеза Фишера — Тропша (ФТ) при давлениях смеси $1H_2 + 1CO$ 7,8—21,4 *атм*. Начальная активность образцов карбида превышает активность соответствующих K_1. При 21,4 *атм* активность карбида быстро падает со временем, при более низких давлениях она остается постоянной или медленно возрастает со временем. Существенных различий в селективности по сравнению с восстановленными катализаторами не обнаружено. В ходе синтеза карбидные образцы претерпевают окисление, скорость которого возрастает с давлением. Окисление может протекать по ур-ниям: $3Fe_2C + 8H_2O \rightarrow 2Fe_3O_4 + 3C +$

$+ 8H_2$ и $3Fe_2C + 8H_2O \rightarrow 2Fe_3O_4 + 3CH_4 + 2H_2$. CH_4 может образовываться также при взаимодействии карбидного или элементарного C с H_2. В. Фролов

XV. Показано, что после соответствующей обработки при 310—500° в CO, водяном газе или CH_4 при атм. давл. K_1 синтеза ФТ состоят в основном из цементита Fe_3C (I). По их активности и избирательности при синтезе ФТ I качественно аналогичен металлич. Fe и карбиду Хэгга. I, полученный при обработке K_1 в CO, более активен при синтезе ФТ, чем полученный при обработке K_1 в CH_4. Причина этого не выяснена. I, полученный обработкой K_1 в CO, при проведении синтеза ФТ при 7,8 *атм* активнее K_1, а при 21,4 *атм* имеет приблизительно ту же активность, что и K_1. Избирательность K_1, карбида Хэгга и I примерно, одинакова. Нитрид железа (II) по своей избирательности отличается от I и от K_1; применение II в качестве катализатора синтеза ФТ приводит к образованию продуктов с более низким мол. весом; в синтезах при 7,8 и 21,4 *атм* II медленнее окисляется и, как правило, более активен, чем I и K_1. В отличие от карбидов Co или Ni, обладающих более низкой каталитич. активностью, чем сами металлы, карбид Хэгга, I и II обладают при синтезе ФТ большей активностью, чем металлич. Fe. Часть XIII см. J. Phys. Chem., 1952, 56, 688—691. Г. Моцарев

49651. **Высокоактивные смешанные катализаторы никель-окись магния, полученные разложением оксалатов в высоком вакууме. Данеш, Йиру** (Vysoce aktivní směsné katalysátory nikl-kysličník hořečnatý, připravené rozkladem štavelanu ve vysokém vakuu. Daneš Vladislav, Jíru Pavel), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 803—817 (чешск.)

Изучена активность смешанных катализаторов Ni-MgO (K) с различными соотношениями Ni : MgO, полученных термич. разложением соответствующих смешанных оксалатов при 350—460° в высоком вакууме (при давл. $\leqslant 10^{-4}$ *мм* рт. ст.), по отношению к гидрированию паров C_6H_6. Поверхность K, измеренная по физ. адсорбции Ar при 78 и 90° K, изменяется от 606 $м^2/г$ для чистой MgO до 3,62 $м^2/г$ для чистого Ni. Хотя преимущественный радиус пор изученных K 20—50 Å, диффузионные процессы, по мнению авторов, не имеют места. Энергия активации изученной р-ции гидрирования $C_6H_6 \sim 9,5$ *ккал*. При приготовлении катализаторов по Лангенбеку (РЖХим, 1956, 39095) получаются K, активность которых в $\sim$10 раз меньше активности K, разлагаемых в высоком вакууме. Активность K достигает максимума при содержании 20—25% Ni; все K, содержащие 50—100% MgO, обладают очень большой поверхностью, высокой активностью и сравнительно большой стабильностью. K, полученные разложением смешанных оксалатов при более низких т-рах (или в токе H_2), обладают другим составом, содержат частично неразложившиеся оксалаты, и их активность зависит от конечного содержания Ni. Vlastimil Růžička

49652. **Исследование магнитного состояния твердых катализаторов электронографическим методом. Ямагути** (Untersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung. Yamaguchi Shigeto), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 244—247 (нем.)

Автор указывает, что ферромагнитное состояние Fe- и Ni-катализаторов можно установить электронографич. методом по эффекту Лоренца, т. е. по отклонению дифракционных колец этих катализаторов от концентричности по отношению к дифракционным кольцам Au. Соответствующие электронограммы получены автором путем последовательной съемки на одну пленку в одном случае Fe-катализатора с объемноцентр. куб. решеткой и Au, в другом Ренеевского Ni-катализатора и Au. По смещению дифракционных колец для Ni рассчитана сила магнитного поля образца $H = 5—8$ *гс*. М. Сахаров

49653. **Кислотность каталитических поверхностей. I. Определение кислотной силы по окраске адсорбированных индикаторов. II. Титрование аминами с использованием индикаторов Гаммета. Бенези** (Acidity of catalyst surfaces. I. Acid sterngth from colors of adsorbed indicators. II. Amine titration using Hammett indicators. Benesi H. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5490—5494; J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 970—973 (англ.)

I. Определены кислотные функции H_0 (Hammett L. P., Deyrup A. J., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2721) поверхностей силикагеля (I), Al_2O_3 (II), MgO (III) и нанесенных на силикагель H_3BO_3 (IV), H_3PO_4 (V), H_2SO_4 (VI) и $HClO_4$ (VII), а также бентонитов (VIII), каолинитовых глин (IX) и технич. катализаторов крекинга по степени окраски бензольных р-ров ряда индикаторов Гамметта после адсорбции их исследуемыми образцами. Чистые окислы I—III не проявляют сильных кислотных свойств. IV—VII обладают большей кислотностью, возрастающей с ростом конц-ии к-ты на силикагеле. Глины (VIII—IX) ведут себя, как сильные к-ты, особенно после высушивания их при 120°; наиболее высокой H_0 обладают каолины. Катализаторы крекинга (алюмосиликатный, бороалюминиевый) обладают необычайно высокой H_0, значительно большей, чем магниево-силикатный катализатор. Термич. обработка в вакууме или в присутствии водяного пара, а также использование в процессе очистки нефти мало влияют на H_0 алюмосиликатного катализатора. Кислотность глин и катализаторов крекинга не полностью нейтрализуется при обработке их водн. р-ром NaOH. С. Киперман

II. Описана методика одновременного определения общего числа и силы кислотных центров (КЦ) на поверхности твердых тел (см. выше). Сущность методики состоит в титровании бензольной взвеси анализируемого в-ва р-ром *н*-бутиламина с последующим прибавлением ряда адсорбционных индикаторов Гамметта. Исследованы поверхности IV—VII, VIII—IX и катализаторы крекинга алюмосиликатные и магнийсиликатный (X). В IV—VII сила оттитровываемой к-ты увеличивается с ростом поверхностной конц-ии к-ты и зависит от типа к-ты. Большая часть КЦ на каолините сильна, но число их невелико; монтмориллонит содержит большое число КЦ одинаковой силы, на аттапульгите — большое число КЦ с широким распределением по силе. По мнению автора, предлагаемая методика может быть применена для установления типа глин. На поверхности алюмосиликатных катализаторов число КЦ варьирует от 0,16—0,43 *ммоль/г*, причем большинство ($\sim$90%) чрезвычайно сильно ($H_0 < -8,2$); эти КЦ занимают 7% поверхности. На X общее число КЦ максимально (0,85 *ммоль/г*), но сила их невелика (H_0 от +3,3 до −3,0). В. Вассерберг

49654. **Механизм образования дейтеропарафина из дейтерия и парафина на металлах. I. Реакция между метаном и дейтерием. II. Реакция между этаном и дейтерием. Мияхара** (Mechanism of deuteroparaffin formation from paraffin and deuterium on metals. I. Reaction between methane and deuterium. III. Reaction between ethane and deuterium. Miyahara Koshiro), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1774—1775; 1775—1776 (англ.)

I. Предложена схема для объяснения эксперим. результатов, полученных Кэмболлом (РЖХим, 1954, 30333). Предположено, что при адсорбции молекулы CH_4 на катализаторе (Ni, Rh, Pt, W, Pd) происходит обратимая диссоциация на адсорбированный радикал

CH_3 и атом H. Радикал CH_3 может претерпевать аналогичные превращения вплоть до образования адсорбированного радикала CH. Наличие ряда последовательных процессов обратимой диссоциации CH_4 и соответствующих радикалов на поверхности катализатора, а также процесса диссоциации H_2 приводит к образованию различных дейтерозамещенных метана. Выведены кинетич. ур-ния накопления различных продуктов дейтерообмена. Результаты расчета согласуются с эксперим. данными. Для разных катализаторов определены наиболее медленные стадии дейтерообмена.

II. Предложена схема р-ции между C_2H_6 и D_2, аналогичная схеме для обмена между CH_4 и D_2 (см. выше), удовлетворительно объясняющая данные Андерсона и Кэмболла (РЖХим, 1955, 36912). Наличие минимума в распределении дейтерозамещ. этана при проведении р-ции на некоторых металлах, напр. на Pt, заставляет предположить существование на поверхности катализатора дегидрогенизированного C_2H_4. На W, Mo, Ta лимитирующей стадией обмена является хемосорбция H_2, протекающая с диссоциацией. С понижением т-ры эта стадия становится лимитирующей и при проведении р-ции на Ni. В. Фролов

49655. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщение 3. Сравнение результатов для различных спиртов. Баландин А. А., Богданова А. К., Щеглова А. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 909—915

Рассмотрены и сопоставлены результаты изучения кинетики дегидрогенизации этилового (I), *н*-пропилового (II), аллилового (III), изопропилового (IV), *н*-бутилового (V), изоамилового (VI) и фенилэтилового (VII) спиртов на окисном катализаторе (сообщение 2, РЖХим, 1958, 31808). Величины констант скорости возрастают в последовательности III — I — VII — II — V — VI — IV. Удлинение углеводородной цепи снижает энергию активации (*E*) р-ции с первичными спиртами, как и разветвление цепи за счет метильных и этильных групп, хотя замещение атомов H в β-положении на метиленовую группу не изменяет *E*, а введение фенильной группы — несколько увеличивает *E*. Изменение *E* при переходе от одного спирта к другому трактуется как следствие разного влияния заместителей на энергию связи между реагирующими атомами и с атомами катализатора. Изменение предэкспоненциального множителя k_0 константы скорости р-ции связано с изменением *E* линейной зависимостью $E = a\lg k_0 + b$, где *a* и *b* — постоянные. Изменение свободной энергии адсорбционного вытеснения спиртов альдегидами или кетонами с активных центров возрастает в гомологич. ряду; изменения теплосодержания и энтропии адсорбционного вытеснения симбатны, причем наибольшая адсорбционная способность, как отмечают авторы, присуща кратным связям и кислородным атомам спиртов. С. Киперман

49656. Кинетика и механизм окисления нафталина на окиснованадиевом катализаторе. 1. Исследование влияния состава газовой фазы на химический состав катализатора и его каталитическую активность. Ушакова В. П., Корнейчук Г. П., Ройтер В. А., Жигайло Я. В. 2. Ушакова В. П., Корнейчук Г. П., Ройтер В. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 191—199; № 3, 310—321

1. При катализе нафталино-воздушных смесей на V_2O_5 происходит частичное восстановление V_2O_5 до низших окислов. Катализатор (К), приготовленный из низших окислов, в ходе катализа окисляется, принимая со временем тот же состав, что и К, состоящий первоначально из V_2O_5. Частичное восстановление свежеприготовленного V_2O_5-катализатора вызывает резкое повышение его каталитич. активности и электропроводности. Более глубокое восстановление мало отражается на активности и электропроводности К. К, содержащий чрезмерно большое кол-во низших окислов, обладая высокой активностью, является мало селективным из-за высокой каталитич. активности низших окислов по отношению к полному окислению фталевого ангидрида. Процесс окисления фталевого ангидрида сильно тормозится парами нафталина, поэтому образующийся при окислении нафталина фталевый ангидрид не окисляется нацело, несмотря на высокую т-ру (400—420°), большой избыток O_2 и присутствие низших окислов V. В ходе катализа К постепенно изменяется так, что автоматически создаются наиболее благоприятные условия для селективного протекания процесса: восстановленные участки К омываются реакционной смесью с высоким содержанием нафталина. В. Фролов

2. Проточно-циркуляционным методом в условиях, исключающих диффузионное торможение, исследована кинетика окисления нафталина (I) воздухом на окиснованадиевом катализаторе. Кинетика окисления I во фталевый ангидрид хорошо описывается кинетич. ур-нием $W_{фа} = k_ф C_н$, где $W_{фа}$ — скорость р-ции, $C_н$ — исходная конц-ия I, $k_ф$ — константа скорости. Скорость образования фталевого ангидрида не зависит от конц-ии продуктов р-ции и, при постоянной конц-ии O_2, определяется только конц-ией I. Скорости образования малеинового ангидрида, 1,4-нафтохинона и полного окисления также увеличиваются при увеличении конц-ии I. При поддержании исходной конц-ии I постоянной зависимость скоростей этих р-ций от конц-ии I в цикле выражается ур-ниями $W_{м.а} = k_{м.а} C_н^{0,5}$; $W_{нх} = k_{нх} \cdot C_н^2$; $W_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot C_н$, где W_i — соответствующие скорости р-ций, k_i — константа скорости $W_{м.а}$ и W_{CO_2} зависят от конц-ии продуктов неполного окисления: при сохранении постоянной $C_н$ повышение конц-ии продуктов повышает скорость образования малеинового ангидрида. Скорость образования продуктов глубокого окисления, наоборот, тормозится продуктами неполного окисления. Хотя окисление I может происходить по последовательной схеме, однако основной путь р-ции состоит из ряда параллельных процессов непосредственного превращения I в каждый из продуктов. Найдены значения теплот активации (в *ккал/моль*): образования фталевого ангидрида 37,4; образования 1,4-нафтохинона 32,7; образования малеинового ангидрида 31,6; полного окисления I 37,2. Высказано предположение о блокировке образующихся низших окислов ванадия продуктами неполного окисления I, что объясняет устойчивость низших окислов в условиях катализа. Блокирующее действие приписано первичным оксисоединениям I или 1,4-нафтохинону. Резюме авторов

49657. Смешанные адсорбционные катализаторы. IV. Активность смешанных металлических катализаторов на карбонатах щелочноземельных металлов при восстановлении *м*-нитрофенола. Зубович И. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 589—598 (рез. англ.)

Изучена каталитич. активность (КА) нанесенных на $BaSO_4$ и на карбонаты Ba, Ca и Sr разведенных слоев двухкомпонентных катализаторов (К): (Pt + Cu) (I), (Pt + Ag) (II), (Pt + Au) (Pt + Pd) (III), (Pd + Cu) (IV), (Pd + Ag) (V) и (Pd + Au) при жидкостном восстановлении *м*-нитрофенола при 25 и 52°. Авторы указывают, что характер каталитич. действия разбавленных слоев смешанных К определяется хим. свойствами соответствующих элементов.

Cu и Ag оказывают отравляющее действие в **I, II, IV** и V. Увеличение кол-ва Pd приводит к увеличению КА III. Отравляющее действие Cu и Ag экспоненциально зависит от кол-в этих в-в. Часть III см. РЖХим, 1957, 57116. Г. Левин

49658. **Катализаторы для получения хлористого винила. II. Повышение активности $HgCl_2$-катализатора при добавлении к нему неорганических кислот. Влияние носителя на активность и селективность катализатора.** Янда, Ванко (Katalyzátory pre vinylchlorid. (II). Zvýšenie aktivity sublimátového katalizátora prídavkom anorganických kyselín. Vplyv nosiča katalytickej soli na aktivitu a selektivitu katalyzátora. Janda J., Vanko A.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 248—258 (словацк.; рез. русск., нем.)

Установлено, что активность катализатора (К), приготовленного нанесением $HgCl_2$ на активированный уголь (АУ) и использованного для синтеза CH_2CHCl из C_2H_2 и HCl, повышается при добавлении к нему эквимолярных кол-в H_3PO_4, H_2SO_4 и $HClO_4$. Рост активирующего действия к-т в ряду $H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$ указывает, по мнению авторов, на тесную связь между активирующим действием и полярностью к-т. Согласно полученным данным, природа АУ оказывает влияние как на активность, так и на селективность К, причем селективность К зависит только от хим. состава АУ и прежде всего от содержания в нем Fe и Zn. Чем больше содержание Fe и Zn в АУ, тем больше образуется высококипящих побочных продуктов. Часть I см. РЖХим, 1958, 24255. М. Сахаров

49659. **К вопросу о природе действия комплексных катализаторов реакции полимеризации виниловых соединений.** Коротков А. А., Трухманова Л. Б., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, 635—637

Изучена полимеризация стирола (I) и α-метилстирола (II) и сополимеризация их эквимолярных смесей при т-рах от —80 до 20° с использованием в качестве катализаторов LiC_2H_5 (**III**), $Al(C_2H_5)_3$ (**IV**), $TiCl_4$ (**V**) и комплексного катализатора (КК), полученного взаимодействием **IV** и **V**. Чистые **I** и **II** полимеризуются под действием **III**, **V**, и КК и не полимеризуются в присутствии **IV**. Содержание звеньев **II** в сополимере, полученном в присутствии КК при —80°, составляет 57—77 мол.%, что указывает, по мнению авторов, на принадлежность КК к катализаторам кислотного типа. Кислотная природа КК подтверждается также отсутствием полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила под действием КК. Авторы считают, что различия между КК и обычными кислотными катализаторами обусловлены их структурными особенностями, а не природой активных центров, как считает Натта (РЖХим, 1957, 4639). М. Сахаров

49660 Д. **К изучению каталитической гидрогенизации нитрозохлоридов.** Кабю (Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures. Cabut Louis. Thèse doct. Univ., Fac. sci. Univ. Besançon. Lyon, F. André, 1957, 104 p., ill.) (франц.)

См. также раздел: *Производство катализаторов и сорбентов* и рефераты: Реакционная способность и строение 49319, 49320, 49327, 49349, 49798, 50185, 50208. Кинетика и механизмы р-ций 49301, 49312, 49315, 49318, 49471, 49479, 49548, 49549, 49718, 49723, 49727, 49733, 49754, 49796, 49799, 49814, 49820, 49823, 49827, 49834, 49835, 49841, 50189—50191, 50193, 50197, 50199, 50200, 50206, 50209, 50211, 50213, 50214, 50693, 50868, 50996, 52525, 52532. Гетерогенный катализ: органич. 49531, 50219, 50239. Топохимия 49563. Произ-во и св-ва катализаторов 49732, 51508, 51509, 51516. Каталитические процессы 51507, 51593—51597. Приборы 50102. Др. вопр.: Скорость взаимодействия полиадениловой и полиуридиловой к-т 18904Бх; Кинетика процесса ректификации 50613; скорость р-ции стеклообразования 51051

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

49661. **Масс-спектроскопическое изучение импульсных фотохимических реакций. I.** Кистяковский, Кид (A mass spectrometric study of flash photochemical reactions. I. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 4825—4830 (англ.)

Время-пролетный масс-спектрометр (РЖФиз, 1957, 247) применен для изучения импульсного фотолиза кетена и NO_2. Полный масс-спектр газа, вытекающего из реактора через отверстие в кварцевой диафрагме, снимается за 50 *μсек.*; разрешающая сила прибора равна $\sim 1/_{40}$. Оценка чувствительности показывает, что в одном масс-спектре может быть обнаружено 0,005 мол. доли компонента смеси. Фотохим. разложение кетена и NO_2 проводилось в присутствии инертных газов (Ne, SF_6) при общем давл. $\sim$1 *мм* рт. ст. Основные опыты проводились с энергией лампы-вспышки 500 *дж* при 10 000 *в*. При фотолизе кетена снималось изменение во времени (200—1000 *сек.*) отношения высот пиков M28/M20 и M26/M20 ($M28 = CO^+$, $C_2H_4^+$, $M26 = C_2H_2^+$, $M20 = Ne^+_{20}$). Не удалось обнаружить пика M14 (радикал CH_2). Авторы считают, что радикалы CH_2 очень быстро реагируют с кетеном (с вероятностью $\sim 10^{-2}$ на столкновение). Обнаруженный пик M55 относят к радикалу или молекуле C_3H_4O; он исчезает за несколько сотен *μсек.* после вспышки. При фотолизе NO_2 не удалось обнаружить атомы O и NO_3, найдены O_2 и NO. Авторы считают, что р-ция $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ идет очень быстро, с вероятностью $\sim 10^{-2}$ на столкновение. Предполагается, что образуются горячие молекулы NO, дающие при р-ции с NO_2 O_2 и N_2O. Г. Лавровская

49662. **Реакция диборана с атомами $Hg(6^3P_1)$.** Хирата, Ганнинг (Reaction of diborane with $Hg\,6(^3P_1)$ atoms. Hirata T., Gunning H. E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 477—480 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 74458), исследовалось фотохим. сенсибилизированное атомами $Hg(6^3P_1)$ разложение диборана в статич. условиях при давл. 24—450 *мм* рт. ст. и 29,30°. Путем измерения давления пара в продуктах р-ции найдены H_2, тетраборан и пентаборан; при глубоком разложении образуется твердый осадок. Наблюдается линейный рост давления со временем экспозиции в течение первых 2 час. Квантовый выход (КВ) при интенсивности падающего света $2{,}50 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-6}$ *эйнштейн/мин.* для λ 2537 A равен для прироста давления 0,070, для H_2 0,5, для B_4H_{10} 0,25, для B_5H_9 0,02. КВ не зависит от начального давления. Найдено, что отношение скоростей образования H_2 и B_4H_{10} примерно постоянно и не зависит от давления и времени облучения. Полученные результаты объясняются суммарной р-цией $3B_2H_6 \rightarrow B_4H_{10} + B_2H_4 + 2H_2$; при этом в первом акте имеет место разрыв связи H—B с последующими р-циями диспропорционирования и рекомбинации радикалов. Г. Лавровская

49663. **Фоторазложение ацетальдегида, катализированное тиолами.** Беррелл, Смит, Тротман-Диккенсон, Уилки (The photodecomposition of acetaldehyde catalysed by thiols. Birrell R. N., Smith R. F., Trotman-Dickenson A. F., Wilkie H.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2807—2810 (англ.)

В присутствии тиолов RSH и H_2S при 168—396° манометрически изучена кинетика разложения CH_3CHO под действием радиации Hg-лампы. Каталитич. действие (КД) RSH сначала возрастает с увеличением [RSH], далее не зависит от [RSH]. КД уменьшается в следующем порядке: $H_2S > CH_3SH > C_2H_5SH >$ *изо*-$C_3H_7SH >$ *трет*-C_4H_9SH. Предполагается, что КД RSH и H_2S обусловлено р-циями $CH_3 + RSH \rightarrow CH_4 + RS$, $RS + CH_3CHO \rightarrow RSH + CH_3 + CO$. Для R = CH_3 $k_1 = 10^{11,9} \exp(-6800/RT)$. Г. Королев

49664. О фотохимическом восстановлении нитратов в присутствии органических веществ. Культрера, Феррари (Sulla riduzione fotochimica dei nitrati in presenza di sostanze organiche. Cultrera Rolando, Ferrari Giovanni), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1331—1336 (итал.)

Исследовано восстановление KNO_3 и $LiNO_3$ под влиянием облучения УФ-светом с $\lambda < 3200$ Å и при добавлении к 5%-ному р-ру KNO_3 следующих органич. в-в: формальдегида, ацетальдегида, метилового и этилового спиртов, ацетата, оксалата или пирувиата Na, глюкозы, фруктозы, сахарозы, хлорофилла в конц-ии 5%. Во всех случаях степень восстановления при равном времени облучения (10 мин.) возрастает с 18% без добавок до 85% при добавлении хлорофилла. Восстановление NO_3^- также легче протекает в абс. спирте, чем в воде, и ускоряется при повышении pH среды. При облучении р-ра $NaNO_2$ с добавкой органич. в-ва происходит исчезновение ионов NO_2^-, т. е. образование NO_2^- при восстановлении NO_3^- является лишь промежуточной ступенью восстановления.

В. Щекин

49665. Действие света на коллоиды в присутствии бихроматов. Тауб (Actiunea luminii asupra coloizilor cu bicromaţi. Taub A.), Tehn. grafica, 1956, № 4, 4—6 (рум.)

49666. Технологические и химические изменения веществ при действии излучений высокой энергии. Ханле, Шарман (Technologische und chemische Stoff-Änderungen unter der Einwirkung energiereicher Strahlung. Hanle Wilhelm, Scharmann Artur), VDI-Zeitschrift, 1958, 100, № 3, 101—112 (нем.)

Обзор. Библ. 23 назв.

49667. Действие ионизирующего излучения на водные среды. Миллер (Effects of ionizing radiation on aqueous media. Miller N.), Revs Pure and Appl. Chem., 1957, 7, № 3, 123—154 (англ.)

Обзор. Библ. 134 назв. Х. Багдасарьян

49668. Чувствительность системы церий (4+) — церий (3+) при высоких уровнях дозы γ-излучения кобальта-60. Уиттакер (Response of the ceric-cerous system at high dose — levels of cobalt-60 γ-rays. Whittaker B.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1302 (англ.)

Исследовано восстановление Ce^{4+} при действии γ-излучения Co^{60} (источник 4 *ккюри*) на 0,004 *M* р-р церий (4+)-аммоний-сульфата в 0,8 н. H_2SO_4. При мощности дозы $1,4 \cdot 10^5$ *рад/час* радиационно-хим. выход Ce^{3+} равен $2,36 \pm 0,12$ и остается постоянным для доз в интервале 0,1—1 *Мрад*. И. Верещинский

49669. Методы поглощения для обнаружения свободных радикалов при радиолизе углеводородов. Шулер (Scavenger methods for free radical detection in hydrocarbon radiolysis. Schuler Robert H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 37—41 (англ.)

Обсуждены возможности и ограничения методов определения выхода свободных радикалов при радиолизе органич. жидкостей с помощью в-в, взаимодействующих с радикалами J_2, Br_2, Cl_2, их радиоактивных изотопов, дифенилпикрилгидразила и виниловых мономеров. В. Кронгауз

49670. Введение к симпозиуму. Механизм в радиационной химии. Бертон (Introduction to the symposium: mechanism in radiation chemistry. Burton Milton), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 1—2 (англ.)

Высказаны соображения о приближенном характере известных в настоящее время закономерностей взаимодействия излучения с в-вом. Автор указывает на ряд особенностей первичных радиационных процессов, которые могут быть выяснены при изучении последующих хим. р-ций. В. Кронгауз

49671. Количественная обработка элементарных процессов, происходящих при радиолизе алкилйодидов под действием γ-лучей. Ханрахан, Уиллард (Quantitative treatment of the elementary processes in the radiolysis of alkyl iodides by γ-rays. Hanrahan Robert J., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2434—2440 (англ.)

В продолжение исследования радиолиза алкилйодидов (РЖХим, 1958, 28003) установлено, что добавка J_2 уменьшает, добавка HJ увеличивает начальный выход J_2 при радиолизе жидкого эвакуированного C_2H_5J под действием γ-излучения Co^{60}. Добавление J_2 увеличивает выход обмена, в то время как добавление C_2H_4 или $C_2H_4J_2$ не влияет на обмен. Предложен механизм р-ций, происходящих в «шпорах» с участием возбужденных молекул $C_2H_5J^*$ и возбужденных радикалов: $C_2H_5J^* \rightarrow C_2H_4 + HJ$; $C_2H_5J^* \rightarrow C_2H_5^* + J$; $C_2H_5^* + C_2H_5J \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + J$; $C_2H_5^* + M \rightarrow C_2H_5 + M$, и р-ций тепловых радикалов: $J + J \rightarrow J_2$; $C_2H_5 + J_2 \rightarrow C_2H_5J + J$; $C_2H_5 + HJ \rightarrow C_2H_6 + J$. Вычисленные скорости образования J_2 и HJ и скорость обмена J_2 согласуются с опытными данными. И. Верещинский

49672. Идентификация продуктов радиолиза жидкого бензола. Гордон, Ван-Дейкен, Думани (Identification of products in the radiolysis of liquid benzene. Gordon Sheffield, Van Dyken A. R., Doumani T. F.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 20—24 (англ.)

Описана установка для изучения первично образующихся продуктов радиолиза бензола, в которой осуществлялась непрерывная циркуляция его через сосуд, облучающийся γ-лучами Co^{60}. Газообразные и нелетучие продукты непрерывно выводились из зоны р-ции и анализировались масс-спектрометрически и хроматографически. В газовой фазе идентифицированы H_2 и C_2H_2. Хим. анализ и определение мол. веса нелетучих продуктов конденсации C_6H_6 показывают, что они состоят в основном из двух фракций: C_{12} и C_{18}. Сопоставляя данные хим., масс-спектроскопич. и хроматографич. анализов, авторы заключают, что фракция C_{12} содержит дифенил, фенилциклогексадиен, фенилциклогексен и бициклич. соединения, в которых оба кольца частично гидрированы. Фракция C_{18} состоит из частично гидрированных терфенилов. Циклич. соединения с нециклич. заместителями, по-видимому, не образуются. Для объяснения полученных результатов авторы предполагают, что первично образующиеся радикалы $C_6H^{\cdot}$ и $C_6H_7^{\cdot}$ взаимодействуют с C_6H_6 или рекомбинируют, давая соединения фракции C_{12}. C_{18} образуются, по мнению авторов, при взаимодействии $C_6H^{\cdot}$ или C_6H_6 с радикалами $C_{12}H_{13}^{\cdot}$, получаемыми по р-ции $C_6H_{13}^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_{12}H_{13}^{\cdot}$. В. Кронгауз

49673. Фотографическая чувствительность. Митчелл (La sensibilité photographique. Mitchell John W.), Sci. et inds photogr., 1958, 29, № 1, 1—13; № 2, 41—45 (франц.)

Обзор. Библ. 27 назв.

49674. Современные представления об элементарном фотографическом процессе. Матеец (Die heutigen Vorstellungen über den photographischen Ele-

mentarprozeß. Matejec Reinhart), Phys. Bl., 1958, 14, № 1, 17—25 (нем.)
Обзор. Библ. 20 назв. А. Хейнман

49675. **Современное состояние теории и практики фотографического проявления. Эггерт** (The present status of photographic development in theory and practice. Eggert John), Photogr. Sci. and Engng, 1958, 1, № 3, 94—103 (англ.)
Обзор. Библ. 45 назв.

49676. **Среднее время жизни фотоэлектронов в AgCl. Зюптиц** (Die mittlere Lebensdauer von Photoelektronen in AgCl. Süptitz Peter), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 24, 629 (нем.)

Среднее время жизни τ фотоэлектронов в кристаллах AgCl, выращенных в вакууме методом Бриджмена, $< 10^{-7}$ сек. Отжиг кристаллов в вакууме с последующим медленным охлаждением до 20° слегка увеличивает τ, а отжиг на воздухе или в O_2 вызывает более значительный рост τ. В кристаллах, выращенных по Бриджмену на воздухе и затем отожженных, τ резко возрастает ($\sim 10^{-5}$ сек.). Присутствие следов H_2O в исходном AgCl дает дополнительный рост τ. В тонком поверхностном слое таких кристаллов фотолитич. Ag не образуется. Примесь Ag_2S не увеличивает τ, поэтому автор считает, что повышение τ на воздухе не вызвано вхождением ионов O^{2-} в анионные узлы решетки. А. Хейнман

49677. **Сенситометрия суспензий AgBr. Совенье** (Sensitométrie des suspensions de bromure d'argent. Sauvenier H.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 26, № 2, 66—72 (франц.)

Исследованы сенситометрич. свойства высокодисперсных ($\sim 0{,}1\,\mu$) водн. суспензий AgBr, химически сенсибилизированных восстановителем, (I) сернистым сенсибилизатором, (II) солями Au и Pt. В случае I и II поверхностная светочувствительность возрастает в результате сенсибилизации значительно сильнее, чем для мелкозернистых желатиновых эмульсий. В несенсибилизированных суспензиях внутреннее скрытое изображение значительно интенсивнее поверхностного, как это наблюдается и в случае примитивных эмульсий. Граница спектральной чувствительности несенсибилизированных суспензий лежит при ~ 4900 Å, а сенсибилизированных — при ~ 6500 Å. Для последних наблюдаются эффекты Гершеля и Дебо. Рассмотрены причины различий между суспензиями и эмульсиями. Сделан вывод, что сенситометрич. свойства обеих качественно одинаковы.
А. Хейнман

49678. **О механизме образования скрытого фотографического изображения. Рыжанов С. Г.**, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 3—15

Развита экситонная теория образования скрытого изображения и внутреннего фотоэффекта в галоидном Ag. Экситон рассматривается как атомная пара Ag — Br, компоненты которой совместно перемещаются по решетке механизмом замещения электронов и дырок. Такая пара эквивалентна паре электрон-дырка, для которой автором построена детальная зонная схема. При поглощении света из УФ-области электрон переходит в зону проводимости и движется независимо от дырки. В этом случае образование атомарного Ag скрытого изображения происходит по механизму Герни — Мотта — Митчелла. При поглощении света из видимой области диссоциация экситона на свободные электрон и дырку происходит на дислокациях. Внутренний фотоэффект при экситонном поглощении приписан диссоциации экситона в объеме кристалла в результате взаимодействия с фононом. С точки зрения предложенной теории рассмотрены некоторые фотографич. эффекты. А. Хейнман

49679. **Электронно-микроскопическое исследование центров светочувствительности в эмульсионных кристаллах фотографических слоев. Картужанский А. Л.**, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 16—18

Для определения числа центров светочувствительности (ЦС) серию препаратов одного и того же образца фотоэмульсии подвергали действию возрастающего ряда экспозиций (для доращивания ЦС фотолитич. Ag), подсчитывали на электронных микрофотографиях число ЦС, приходящихся в среднем на 1 кристалл каждого препарата, и строили кривую зависимости числа ЦС от экспозиции. Ордината в максимуме кривой принималась за искомое среднее число ЦС на 1 кристалл данной эмульсии. Этим методом показано, что во 2-м созревании образуются новые ЦС, а введение солей Au при 2-м созревании не влияет на число ЦС и не смещает максимумов кривых в сторону более низких экспозиций. Сделан вывод, что сенсибилизация Au эффективна только в начальной стадии образования скрытого изображения, когда оно нестабильно, и обусловлена замещением атомов Ag в ЦС на атомы Au. А. Хейнман

49680. **Спектральное исследование образования скрытого фотографического изображения. Гольденберг А. Б.**, Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 153—154

С целью выяснения связи между центрами светочувствительности и первичными центрами тонкой структуры (ПЦТС) спектра поглощения незасвеченной эмульсии исследовано действие монохроматич. света на ПЦТС. При действии на ПЦТС света из области собственного поглощения происходит как образование, так и разрушение центров скрытого изображения. Свет из области видимого спектра в основном разрушает центры без изменения светочувствительности. Сделан вывод, что ПЦТС в области нечувствительности AgBr не участвуют в образовании скрытого изображения и что ПЦТС являются не оптич. сенсибилизаторами (донорами электронов), а химическими и служат акцепторами галогена. Это подтверждается тем, что кривая светочувствительности мелкозернистой AgBr-эмульсии не имеет тонкой структуры, а спектр поглощения, снятый спектрографич. методом, обнаруживает четкую тонкую структуру.
А. Хейнман

49681. **О гиперсенсибилизации триэтаноламином ядерных фотоэмульсий. Богомолов К. С., Рудицкая И. А., Сиротинская А. А.**, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 52—53

Обработка ядерных фотопластинок до экспонирования 3%-ным р-ром триэтаноламина (I) сильно повышает плотность следов релятивистских электронов. Введение I в жидкую эмульсию или купание пластинки в р-ре I после экспонирования плотности следов не повышает. Сделан вывод, что в присутствии I электроны проводимости, возникающие при облучении слоя, переносятся на соседние микрокристаллы, образуя там скрытое изображение. А. Хейнман

49682. **Действие триэтаноламина на фотографические эмульсии, чувствительные к частицам минимальной ионизующей способности. Жданов А. П., Картужанский А. Л., Рыжкова И. В., Шур Л. И.**, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 53—54

Показано, что купание в р-ре триэтаноламина (I) ядерных эмульсий с релятивистской чувствительностью до экспонирования вызывает значительное повышение плотности следов. Исследовано влияние конц-ии I и продолжительности купания на чувствительность эмульсий различных типов. А. Хейнман

49683. Исследование механизма ослабления скрытого изображения на ядерных пластинках (пластинки Агфа К). Л о м а н (Untersuchungen über den Fadingmechanismus bei Kernplatten (Agfa K-Platten). L o h m a n n W.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 7, 592—598 (нем.)

Ослабление скрытого изображения при хранении облученной пластинки объясняется потерей электронов атомами Ag, образующими скрытое изображение. Значительная температурная зависимость скорости ослабления позволяет предполагать, что термич. колебательная энергия решетки может переходить в энергию возбуждения электрона и вызывать его отрыв от атома Ag. Сильное влияние влажности и O_2 на процесс ослабления объясняется р-цией электрона с молекулой воды, в результате которой образуется атом H. Атом H с молекулой O_2 образует H_2O_2, что дает начало цепной р-ции. Образование иона Ag^+ в значительной степени зависит от электронного сродства молекул, окружающих центр скрытого изображения. Экспериментально изучено влияние на ослабление скрытого изображения H_2O_2 как в чистом виде, так и в смеси с катализаторами: окисью V и гемином (кровью), $K_3Fe(CN)_6$ и $(NH_4)_2S_2O_8$. Однако применение всех этих в-в неудобно, так как они вызывают падение чувствительности или возрастание вуали. Наиболее удобно для практики обычно применяемое ослабление скрытого изображения влажным воздухом.

К. Ляликов

49684. Действие газообразного кислорода на фотографические слои. II. Обратимость действия кислорода на фотографические свойства слоев. С о л о в ь е в С. М., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 19—24

Несенсибилизированные слои устойчивы к действию O_2 при 20°, но стареют при повышенных т-рах (40—60°). O_2 при давл. 10 *атм* не действует на скрытое изображение. Исследовано влияние хранения в O_2 ($\leqslant$ 3 *атм*) на светочувствительность *Sd* сенсибилизированных слоев. Поверхностная *Sd* быстро падает в первые дни хранения при 20° и далее не изменяется. Глубинная *Sd* при хранении не изменяется. При хранении падают как собственная, так и спектральная *Sd*, причем характеристики старения зависят от природы красителя-сенсибилизатора. При откачке O_2 до состояния вакуума *Sd* частично восстанавливается. С увеличением времени хранения в O_2 обратимость действия O_2 падает и *Sd* восстанавливается до все меньших значений. Сделан вывод, что O_2 не проникает в глубь кристаллов AgBr, а адсорбируется на поверхности (в случае несенсибилизированных эмульсий) или же связывается красителем-сенсибилизатором и служит ловушками для электронов, конкурируя с центрами светочувствительности. С увеличением времени хранения возрастает степень адсорбции O_2. Часть I см. РЖХим, 1958, 13858.

А. Хейнман

49685. Исследование влияния степени дисперсности и природы адсорбента на спектральную кривую поглощения сенсибилизирующих красителей в адсорбированном состоянии. Ж и д к о в а З. В., С у с с Ю. М., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 25—33

Спектры поглощения адсорбированных красителей-сенсибилизаторов (псевдоцианина и тиакарбоцианина) снимались путем измерения кривых диффузионного отражения от их адсорбатов на частицах следующих адсорбентов: Al_2O_3, $Al(OH)_3$, силикагель, диатомит, порошки стекол БК-2, ТФ-5 и кварца. Адсорбция производилась из спирт. р-ров. Найдено, что величина частиц адсорбентов не влияет на кривую отражения, если только не изменяется физ.-хим. состояние адсорбированного красителя. Максимум поглощения адсорбированных красителей и красителей в водн. и спирт. р-рах совпадают по положению. Интенсивности отдельных максимумов зависят от природы адсорбента.

А. Хейнман

49686. О синтезе аммиака и цианистых соединений в поле ультразвуковых волн. С о к о л ь с к а я А. В., Э л ь п и н е р И. Е., Акуст. ж., 1957, 3, № 3, 293—294

При озвучивании (частоты: 380 и 740 *кгц*, интенсивность 6—7 *вт/см²*) дистил. воды, насыщенной N_2 и H_2, наблюдается образование NH_3, кол-во которого увеличивается при удлинении времени озвучивания. Без насыщения воды H_2 при длительном озвучивании образуется очень малое кол-во NH_3. При озвучивании воды, насыщенной H_2 и N_2, в присутствии CO образуется HCN. Выход HCN зависит от соотношения кол-в газов, участвующих в р-ции. HCN образуется и при замене CO на CH_4. Р-ция протекает в кавитационных пузырьках. При озвучивании воды, содержащей H_2, CO или CH_4, образуется также H_2CO.

Б. Кудрявцев

49687. Об ультразвуковом расщеплении некоторых ароматических и гетероциклических колец. К е р р е л л, Ц е х м е й с т е р (On the ultrasonic cleavage of some aromatic and heterocyclic rings. C u r r e l l D o u g l a s L., Z e c h m e i s t e r L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 205—208 (англ.)

Исследовалось действие ультразвука (частоты 600 *кгц* и 1 *Мгц*) на бензол, бромбензол, фенол, трополон, пиридин, пиразин и пиррол, суспендированные в чистой воде. Образующиеся при озвучивании летучие продукты — ацетилен, синильная к-та — удалялись продуванием инертным газом (азотом и аргоном). Показано, что для хим. превращений, вызываемых ультразвуком, не обязательно присутствие в р-ре $AgNO_3$ (РЖХим, 1957, 890), хотя озвучивание всех в-в, кроме пиридина, в присутствии $AgNO_3$ приводит к бо́льшему выходу ацетилена. Выход цианида в отсутствие $AgNO_3$, как правило, повышается. При озвучивании пиррола в присутствии аргона увеличивается также выход образующихся продуктов. Обсуждается возможный механизм действия аргона.

Б. Кудрявцев

См. также: Фотохимия 49312, 49315, 49945, 52558. Радиац. химия 52533, 52561. Теория фотографич. процесса 49400. Приборы 49961. Др. вопр.: Определение аскорбиновой к-ты фотохим. методом 18908Бх.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

49688. К теории почти полностью упорядоченных и слабых твердых растворов. К р и в о г л а з М. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1930—1942 (рез. англ.)

Вычислена свободная энергия почти полностью упорядоченных твердых р-ров в некотором интервале конц-ий вблизи стехиометрич. состава. Расчет проведен в модели парного взаимодействия без использования приближения ближайших соседей, с учетом взаимодействия атомов во всех координационных сферах. При расчете учитывалось, что атомы, находящиеся на чужих местах, образуют слабо неидеальный газ малоподвижных квазичастиц. Малым параметром является величина, характеризующая степень отклонения от полного порядка. Тем же методом изучены слабые р-ры, в которых отклонение от полного порядка связано с наличием примесных атомов на узлах решетки. Термодинамич. рассмотрение показало, что при т-рах, значительно меньших т-ры упорядочения, отклонение $\Delta\eta$ степени дальнего порядка от максим.

значения, возможного в р-ре данного состава, экспоненциально зависит от $1/T$ как в случае р-ров, у которых $\Delta\eta$ намного больше отклонения состава р-ра от стехиометрического, так и в случае р-ров, у которых выполнено противоположное неравенство. В обоих случаях экспоненциально изменяются с т-рой конфигурационные части различных термодинамич. величин а также остаточное электросопротивление, интенсивность диффузного фона на рентгенограмме и т. п. Получена ф-ла для температурной и концентрационной зависимости η почти полностью упорядоченного р-ра. С помощью статистич. рассмотрения в приближении ближайших соседей получено выражение для свободной энергии р-ра с гранецентр. куб. решеткой в виде разложения по ε/kT. А. Алмазов

49689. **Коэффициенты Сорэ в системе бензол — *н*-гептан. Бирлейн, Финч, Бауэрс** (Coefficients de Soret dans le système benzène-heptane normal. Bierlein James A., Finch Charles R., Bowers Harold E.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11—12, 872—878 (франц.)

Измерены коэф. Сорэ трех различных смесей бензола и *н*-гептана в функции от т-ры между 20 и 60°. Термодиффузия в этих системах сильно зависит от т-ры и состава. При низких т-рах бензол концентрируется в холодной части системы. С ростом т-ры эффект термодиффузии постепенно ослабевает и исчезает при 60°; т-ра прекращения термодиффузии зависит от состава; с дальнейшим повышением т-ры наблюдается инверсия процесса. Примененная эксперим. методика аналогична методу Таннера (РЖХим, 1954, 42768). С. Френкель

49690. **Метод измерения термоэлектрических эффектов, сопровождающих термическую диффузию в водных растворах хлоридов. Шаню** (Méthode de mesure des effets thermoélectriques accompagnant la diffusion thermique dans les solutions aqueuses de chlorures. Chanu Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 67—70 (франц.)

Описано прямое измерение термодиффузионных потенциалов V в р-рах хлоридов щел. и щел.-зем. металлов, основанное на применении Ag-AgCl-электродов. Результаты представлены двумя графиками, выражающими зависимость V (в μ*в*/°C) от квадратного корня из мол. конц-ии и от моляльности соли. С. Френкель

49691. **Интерферометрическое исследование вертикальной диффузии в жидкостях. Кальве, Патен** (Étude interférométrique de la diffusion verticale dans les liquides. Calvet E., Patin H.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11—12, 910—913. Discuss. 913 (франц.)

Описан прибор, позволяющий измерять коэф. диффузии D в жидких системах с помощью интерферометрич. метода наблюдения, основанного на применении зеркального интерферометра Жамена. Наряду с обычными измерениями свободной диффузии (РЖХим, 1957, 62987) на этом приборе возможно очень быстрое определение D методом «диффузионного шока», при котором производится резкое изменение конц-ии у одного из концов вертикального столбика жидкости. Подобный «шок» достигается, напр., при помещении кристалла фенола в нижнюю часть водяного столбика в кювете. Приведены результаты измерений D этим методом для фенола и сахарозы в воде при нескольких т-рах. Помимо быстроты, метод «шоков» удобен еще тем, что требует ничтожных расходов в-ва. С. Френкель

49692. **Оптический метод измерения коэффициентов диффузии с вертикальной пористой диафрагмой. Тонла, Блен** (Méthode optique de mesure des coefficients de diffusion avec un diaphragme poreux vertical. Tonnelat Jacques, Blain François), J. chim. phys. et phys.-chem. biol., 1957, 54, № 11—12, 920—922. Discuss., 922—923 (франц.)

Метод состоит в использовании стеклянной кюветы, разделенной на два отсека вертикальной пористой перегородкой из пирекса (типа шоттовского фильтра G 3). Гомогенность р-ра в каждом отсеке обеспечивается с помощью магнитных мешалок. За ходом диффузии наблюдают с помощью интерферометра по разности показателей преломления жидкости в отсеках. Время установления стационарного режима ~1 час. Прибор необходимо предварительно калибровать в-вом с известным коэф. диффузии D. Применимость метода проверялась сопоставлением величин D сывороточного альбумина, лактоглобулина, трипсина и KCl, измеренных на новом приборе и методом свободной диффузии. Обсуждены возможные источники ошибок и показано, что погрешность измерений $\leqslant 5\%$. С. Френкель

49693. **Определение молекулярных весов растворенных веществ методом диффузии через пористую стеклянную пластинку. Григорьев А. И., Новоселова А. В., Семененко К. Н.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 190—192

Проведено определение мол. веса (МВ) в-в в р-ре методом сравнения их коэф. диффузии через пористую стеклянную мембрану (Northrop J. H., Anson M. L., J. Gen. Physiol. 1929, 12, 543). В качестве эталонного в-ва применялся оксиацетат Be (I). МВ оксипропионата Be (II) установлен с точностью до 0,5%, антрацена ~19%. Для увеличения точности метода исследовалась одновременная диффузия II и I, меченного C^{14}, в карбоксиле. Для кратковременной диффузии выведено выражение $D''/D' = \alpha_2/\alpha_1$, где D' и D'' — соответственно коэф. диффузии I и II, а α_2 и α_1 — уд. активности смеси исследуемых в-в после и до диффузии. Б. Каплан

49694. **Вторые вириальные коэффициенты бензола, циклогексана и их смесей и теории растворов. Валбрук** (Seconds coefficients du viriel du benzène, du cyclohexane, et de leur mélange et théories des solutions. Waelbroeck F. G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 9, 710—715 (франц.)

Измерены вторые вириальные коэф. $B = -V/n(1-pV/nRT)$ бензола (при 58—75°), циклогексана (42—75°) и их эквимолекулярной смеси (55—75°). Показано, что и чистые в-ва, и смесь хорошо описываются законом соответственных состояний. При диаметре столкновения смеси бензол-циклогексан, равном среднему арифметическому из диаметров столкновения чистых компонентов, энергия взаимодействия двух различных молекул должна быть равна средней арифметической (или геометрической) от энергий взаимодействия чистых в-в (с отклонением $<1\%$). Последнее противоречит предсказанию теории р-ров Лонге-Хиггинса, являющейся теорией 1-го порядка относительно разностей диаметров столкновения и энергий взаимодействия. Для описания свойств исследованной смеси необходимо учитывать члены 2-го и более высоких порядков. По резюме автора

49695. **Термодинамические свойства растворов. Определение избыточной энтальпии некоторых смесей типа мономеры — димеры. Нар-Колен** (Propriétés thermodynamiques des solutions. Détermination de l'enthalpie d'excès de quelques mélanges du type «monomères + dimeres». Naar-Colin C.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 11—12, 629—635 (франц.; рез. англ.)

В микрокалориметре измерены избыточные энтальпии (в данном случае теплоты смешения) четырех смесей типа мономер — димер: бензол-дифенил, бензол-дифенилметан, бензол-дибензил и бензол-толан. Для эквимолярных смесей найдено соответственно

(в *кал/моль*): +43±4 (42°), 0±1 (25—30°), 0±3 (25—52°) и —22±2 (48°). В. Урбах

49696. Электрон в жидком аммиаке. Стэрс (Electron in liquid ammonia. Stairs R. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1431—1432 (англ.)

Проведено уточнение значения полной (W_t) и электронной (W_e) энергий для захваченного электрона в р-рах металлов в жидком аммиаке. Результаты расчетов представлены графиком, изображающим зависимость W_t и W_e от радиуса полости (ловушки) *a*. Для нахождения истинных размеров полости устанавливается положение минимума W_t. Для решения этой задачи необходимо обосновать выбор величины поверхностного натяжения полости, γ. При $\gamma = 20$ *дн/см* в минимуме $W_t = -0{,}43$ *эв* и $a = a_0 = 3{,}2$ Å, что согласуется с эксперим. данными. С. Френкель

49697. Свободные энергии некоторых ионов в жидком аммиаке. Шаг, Фридман (Some ionic free energies in liquid ammonia. Schug Kenneth, Friedman Harold L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 45—49 (англ.)

Методом амальгамного распределения, описанным ранее (РЖХим, 1955, 20839), определены константы равновесия (K_1) и изменения свободной энергии (ΔF°) для р-ций $Na^+(NH_3) + M(Hg) = Na(Hg) + M^+(NH_3)$, где M — K, Rb, Cs или Sr/2, при 0,05±±0,05° и —17,80±0,05°. Найденные величины ΔF° сопоставлены со значениями, полученными путем пересчета данных Плескова и Монозона по э. д. с. цепи типа $M(Hg) | M(NO_3)_2$, 0,1 н. | KNO_3, насыщ. | $Pb(NO_3)_2$, 0,1 н. | Pb (р-ритель — жидкий NH_3) (Pleskov W. A., Monosson A. M., Acta Physichochim., 1935, 2, 615). Отмечено удовлетворительное совпадение значений ΔF° для *K* и Rb и значительное расхождение для Cs. Из полученных значений K_1 рассчитаны ΔF° р-ции $Na^+(NH_3) + M = Na + M^+(NH_3)$, для K, Rb, Cs и Sr/2 соответственно равные (при 0°) —3,1; —2,9; —5,6, —5,4 *ккал/моль*. Определены энтропии ионов в жидком NH_3 ($S^\circ_{M^+}$) по отношению к $S^\circ_{Na^+}$, условно принятой за 0. Значения $S^\circ_{M^+}$ для K, Rb, Cs и Sr/2 при 0° соответственно составляют 9,4; 9,7; 22,9: —14,9 *кал/моль · град* и отличаются от величин, полученных другими авторами (РЖХим, 1954, 23204). А. Шейнин

49698. Уравнения для коэффициентов активности. Руккенштейн (Ecuaţii pentru coeficienţii de activitate. Ruckenstein E.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 1-2, 35—38 (рум.; рез. русск., англ.)

Ранее предложенное эмпирич. ур-ние для избыточной свободной энергии р-ра (Wohl K., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1946, 42, 215) автор распространил введением дополнительных членов на случай атермич. р-ров. На основании полученного выражения выведены ур-ния для коэф. активности γ_1 и γ_2 (компонентов 1 и 2) бинарного р-ра: $\ln \gamma_1 = z_2^2[A_1 + 2(A_2V_1/V_2 - A_1)V] + [1 - V_1/V_2)z_2 - \ln z_1(V_2/V_1x_2 + x_1)$ (1), где $A_1 = V_1(2a_{12} + 3a_{122})$, $A_2 = V_2(2a_{12} + 3a_{112})$, $z_1 = V_1x_1/(v_1x_1 + V_2x_2)$, $z_2 = 1 - z_1$, V_1 и V_2 — молярные объемы чистых компонентов, x_1 и x_2 — молярные доли, a_{12}, a_{122} и a_{112} — эмпирич. константы. Ур-ние для $\ln \gamma_2$ аналогично (1). При $V_1 = V_2$ ур-ние (1) переходит в ур-ние Маргулеса; при $V_1 = V_2$ и $a_{122} = a_{112}$ — в ур-ние для регулярных р-ров; при $A_1 = A_2 = 0$ — в ур-ние для атермич. р-ров. Если V_1/V_2 близко к 1 (напр., 1/2 или 2), то ур-ние (1) примерно совпадает с ур-ниями ван-Лаара и Скатчарда. А. Шейнин

49699. Парциальные молярные объемы некоторых солей в водных растворах. Цзэнь Э-ань (Partial molar volumes of some salts in aqueous solutions. Zen E-an), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 1-2, 103—122 (англ.)

Рассчитаны парц. мол. объемы как функции конц-ии и т-ры на основании величины плотности водн. р-ров 1—1, 1—2 и 2—2-электролитов. Отмечено, что при малых конц-иях парц. мол. объемы аддитивны ионным парц. объемам. Для большинства исследованных солей парц. мол. объемы в р-ре больше, чем в твердом состоянии. Т. Попова

49700. Сольватация ионов в растворах электролитов. V. Координационные числа гидратации ионов меди, кобальта и неодима в спирто-водных растворах. Мищенко К. П., Поминов И. С., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2026—2031 (рез. англ.)

На основании изучения спектров поглощения р-ров $CuCl_2$, $CoCl_2$ и $NdCl_3$ в этиловом спирте с небольшими добавками воды установлено число молекул воды *n* в смешанной спирто-водной сольватной оболочке иона. *n* растет с увеличением конц-ии соли до некоторого предела, соответствующего полному вытеснению молекул спирта из сольватной оболочки. Для ионов Cu^{2+}, Co^{2+} и Nd^{3+} эта предельная величина *n* равна соответственно 4, 4 и 3. По мнению авторов, в спирт. р-ре исследованные соли находятся в виде недиссоциированных молекул, поэтому при определении координационных чисел ионов следует прибавлять к *n* число координационных связей, занятых ионами Cl^-. Для всех указанных ионов координационное число равно 6. Часть IV см. РЖХим, 1958, 49522. С. Дракин

49701. Превращение гидратных форм солей в растворе. Марков Б. Ф., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 706—712

Методом измерения уд. электропроводности насыщ. р-ров солей $CoCl_2$, Na_2CO_3, $Sr(NO_3)_2$, Na_2SO_3, NaBr, Na_2CrO_4, $MgSO_4$ и $NiSO_4$, образующих кристаллогидраты, т-ра перехода которых расположена в интервале 30—70°, изучалась температурная зависимость превращения гидратных форм этих солей в р-ре. Эти превращения отвечают соответствующим переходам кристаллогидратов в твердой фазе, что является подтверждением принципа структурного соответствия конгруэнтных фаз. Изменение структуры твердого кристаллогидрата с повышением т-ры при сохранении его состава не отражалось на температурной зависимости электропроводности р-ра. Н. Рябцев

49702. Зависимость константы диссоциации ионных пар от температуры. I. *o*-Дихлорбензол. Карри, Гилкерсон (The temperature dependence of ion pair dissociation constants. I. *o*-Dichlorobenzene. Curry H. L., Gilkerson W. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4021—4023 (англ.)

В интервале 25—65° для *o*-дихлорбензола измерены плотность *d*, вязкость η, диэлектрич. проницаемость *D*, а также измерена эквивалентная электропроводность λ р-ров пикратов тетраэтиламмония (I), тетра-*н*-пропиламмония (II), тетра-*н*-бутиламмония (III) в этом р-рителе. Вычислены константы *K* диссоциации ионных пар для этих солей. Для *o*-дихлорбензола при 25, 35, 45, 55, 65° *d* (*г/см*³) соответственно равна 1,3007; 1,2885; 1,2784; 1,2674; 1,2558; величина $\eta \cdot 10^2$ равна 1,2778; 1,1036; 0,9701; 0,8669; 0,7720; величина *D* равна 9,939; 9,571; 9,202; 8,836; 8,515; λ_0 для I равна 47,8; 51,56; 55,91; 65,40; 71,38; для II равна 40,3; при 35° нет; 50,31; 58,33; 66,14; для III равна 36,8; 41,45; 46,26; 53,88; 60,53; величины $K \cdot 10^5$ для I, II и III соответственно равны: 1,23; 1,389; 1,511; 1,343; 1,362; 1,64; при 35° нет; 1,710; 1,568; 1,467; и 1,92; 1,983; 2,021; 1,820; 1,715. Вычислены параметры Бьеррума *a* (10^8 *см*) для I, II и III. Интерпретация опытных данных проведена на основе теории свободного объема р-ра. (РЖХим, 1957, 57162). Н. Хомутов

49703. **Коэффициент распределения йода между водой и смесью бензол-четыреххлористый углерод в зависимости от физических свойств растворителей.** Сурьянарян а, Венкатесан (Partition coefficient of iodine between water and a mixture of benzene and carbone tetrachloride, in relation to the physical properties of the solvents. Suryanarayana C. V., Venkatesan V. K.), Acta chim. Acad. Sci. hung, 1957, 11, № 3-4, 317—327 (англ.; рез. русск., нем.)

При 30 ± 0,05° определены коэф. распределения K йода между водой и смесями CCl_4-C_6H_6, измерены плотность d, показатель преломления n_D, и вязкость η р-ров йода в смесях CCl_4-C_6H_6, и определена растворимость g йода в этих смесях. Для р-ров, содержащих CCl_4 (в об. %) 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 K соответственно равны: 403,5; 294,75; 280,70; 257,75; 235,70; 198,85; 179,60; 160,65; 136,85; 109,60; 94,93; величина d: 0,86686; 0,93552; 1,007022; 1,07554; 1,4802; 1,21872; 1,28956; 1,35979; 1,43400; 1,49730; 1,57274; $\eta \cdot 10^6$ (*пуаз*): 5624; 5914; 6169; 6437; 6179; 7023; 7357; 7660; 7960; 8262; 8513; величина n_D: 1,4940; 1,4908; 1,4873; 1,4831; 1,4795; 1,4758; 1,4675; 1,4635; 1,4590; 1,4550; величина g (в *г* на 100 *г* р-рителя): 19,750; 16,920; 14,335; 11,995; 9,220; 7,820; 6,223; 4,999; 4,071; 3,134; 2,286. Зависимость K от состава смеси не подчиняется правилу смешения; зависимость η и n_D от молярной доли CCl_4 линейны. Кривая растворимости имеет точку излома при 30% CCl_4. Обсуждены причины отклонения от аддитивности свойств смеси CCl_4-C_6H_6. Н. Хомутов

49704. **Влияние сульфамата на распределение азотной кислоты между водой и бутексом.** Баск, Мак-Кей (The influence of sulphamate on the partition of nitric acid between water and butex. Busk E., Miss, McKay H. A. C. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 542, 12 pp., ill.) (англ.)

Исследовалось влияние сульфамата аммония и сульфаминовой к-ты (I) на распределение азотной к-ты (II) между бутексом и водой. Опыты проводились как в присутствии 8 н. NH_4NO_3, так и его отсутствие. Полученные результаты авторы объясняют неполной диссоциацией I. Кривые pH-метрического титрования подтверждают эти выводы. Установлено, что I не высаливает II из воды. По-видимому, эта аномалия вызвана слабой основностью аминогруппы I. Б. Каплан

49705. **Определение константы гидролиза $(NH_4)_2S$.** Чэн Ся, Хуасюэ тунбао, 1957, № 11, 37—38 (кит.)

Показано, что $(NH_4)_2S$ в воде гидролизуется в две стадии с образованием HS^- и H_2S, причем второй стадией можно пренебречь. Предложена ф-ла для определения констант гидролиза $(NH_4)_2S$. После гидролиза р-р $(NH_4)_2S$ обладает свойствами буферного р-ра, при этом даже прибавление конц. аммиака почти не меняет конц-ию ионов S^{2-}. Сун Ин-чжу

49706. **Зависимость между строением неорганических кислот, содержащих кислород, и их кислотностью.** Сюй Гуан-сянь, Хуасюэ тунбао, 1957, № 8, 1—8 (кит.)

Обзор. Библ. 14 назв. Сун Ин-чжу

49707. **Спектрофотометрическое определение констант диссоциации 1,8-диокси-2-(2'-оксиазобензол)-3,6-нафталин дисульфоната натрия.** Толмачев В. Н., Ломакин Г. Г., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1027—1032 (рез. англ.)

В водн. р-ре кислотный краситель хром темно-синий (I) является двузарядным анионом $R(OH)_3(SO_3)_2^{2-}$ и способен диссоциировать как слабая трехосновная к-та. Изменением pH среды и смещением равновесия р-ции определены спектрофотометрически (РЖХим, 1955, 39714, 39959) константы диссоциации: $K_1 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-10}$, $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-13}$. Рассчитаны равновесные конц-ии ионов при различных pH общей конц-ии I $5 \cdot 10^{-5}$ *M*. Опыты проводились при 19—22°, ионная сила р-ров $\leqslant 0{,}01$. А. Попов

49708. **Ионизации 8-хинолинкарбоновой кислоты и УФ-спектр поглощения 6-хинолинкарбоновой кислоты.** Лумме (Note on the ionization of 8-quinolinecarboxylic acid and the ultraviolet absorption spectrum of 6-quinolinecarboxylic acid. Lumme P. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 1, B5—B7 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения 8-хинолинкарбоновой к-ты в буферных р-рах при постоянном pH от 4,986 до 4,885, при различной ионной силе (I) (0—0,2), а также при pH 0,05 и 12,37. На основании полученных данных вычислены термодинамич. константы равновесия $K_D = [RH^{\pm}]/[RH^{\pm}]$ для биполярных ионов (РЖХим, 1957, 63287) и установлено, что с ростом I наблюдается незначительное линейное возрастание K_D. Экстраполяцией до $I = 0$ получено значение $\lg K_D = 0{,}44$, которое соответствует ранее приведенному результату 0,45 (РЖХим, 1957, 63287). Измерены спектры поглощения 6-хинолинкарбоновой к-ты в 0,937 н. $HClO_4$, при pH 3,335 и pH 12,34, при этом получены максимумы поглощения (в *mμ*) для катиона, биполярного иона и аниона соответственно при 231, 241 и 244. Н. Спасокукоцкий

49709. **pK_a 8-азагуанина и идентичных соединений.** Хирата, Тэсима, Гото (Hirata Yoshimasa, Teshima Itaru, Goto Toshio), Нагоя сангё кагаку кэнкюсё кэнкю хококу, Res. Rept Nagoya Industr. Sci. Res. Inst., 1956, № 9, 80—82 (японск.)

Определенные pK_a для 8-азагуанина, 8-азаксантина, 5-метилбензтриазола, гуанина, 2,4-диамино-6-оксипиримидина, 2-амино-4,6-диоксипиримидина, 2,5-диамино-4,6-диоксипиримидина соответственно равны: 9,6; 9,3; 8,9; 9,8; 10,2; 7,3 и 8,9. Л. Яновская

49710. **Электролитическая диссоциация в неводных системах. VI. Система аллиловое горчичное масло — *о*-толуидин.** Мискиджьян С. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 276—279

Показано, что компоненты системы аллиловое горчичное масло — *о*-толуидин энергично взаимодействуют между собой с образованием аллил-*о*-толуидилтиомочевины. Изотерма уд. электропроводности этой системы имеет 2 максимума и один минимум. Аномально высокая уд. электропроводность системы обусловлена побочным образованием роданида аллил-*о*-толуидина, что подтверждается р-цией на ионы SCN^-. Часть V см. РЖХим, 1958, 24295. Р. Мочарнюк

См. также: Растворимость 49552, 49557, 49561, 49571—49574, 49576, 49581, 49619, 49815. Термодинамика р-ров 49534. Термохимия р-ров 49811. Диффузия 49403—49405, 49543. Структура и исслед. свойств в-в в р-рах 49325, 49329, 49330, 49332, 49344, 49476, 49522, 49556, 49804. Растворы электролитов 49522. Кислотно-основные равновесия 49717. Гидролиз 49803. Твердые р-ры 49445, 49510, 49511, 49555, 49562—49564. Расплавы 49565

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

49711. **О механизме движения водородных и гидроксильных ионов. I. Электропроводность соляной кислоты, гидроокиси калия, хлорида калия и вязкость их растворов в смесях метанол-вода при 5 и 25°.** Эрдей-Груз, Куглер, Рейх (A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról. I. Sósav, káliumhidroxid és káliumklorid vezetőképessége, valamint viszkozitása metanol — viz elegyekben 5 és

25 C°-on. Erdey-Grúz Tibor, Kugler Elvira, Reich Antónia), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 9, 242—251 (венг.; рез. нем.)

При 5 и 25° измерены Λ и вязкость η р-ров 0,01 н. HCl, KOH, KCl в смесях метанол (I)-вода. Кривые (Λ, N) (N — молярная доля воды) имеют минимум, который в р-рах HCl соответствует для 5° $N = 20\%$, а для 25° $N = 12\%$. В р-рах KOH и KCl минимум на кривых (Λ, N) — плоский, лежит в интервале $N = 40—60\%$ и соответствует максимуму на кривой (Λ, N). С возрастанием N вплоть до 80—90% температурный коэф. (ТК) Λ всех трех электролитов растет, а при более высоких N — падает. ТК η в широком интервале N меняется приблизительно линейно с возрастанием N и только при очень малых содержаниях воды и I ТК резко уменьшается. Энергия активации электропроводности A (везде в *ккал/моль*) в чистом I ∼2,3. С возрастанием N до 75—85% A растет и затем снова падает. Максим. значения A: для HCl 4,6, для KOH 5,1 и для KCl 4,6. A для η возрастают с возрастанием N от 2,2 при $N = 0$ до 5,8 при $N = 85\%$ и уменьшаются при более высоких N. Авторы считают что структура I не испытывает существенного изменения за счет электрич. поля ионов, в то время как структура воды испытывает разрыхляющее действие, увеличивающееся с возрастанием конц-ии ионов в р-ре.

Н. Хомутов

49712. Влияние отбора тока на кадмиевые нормальные элементы. Винсент (Effect of current drains on cadmium standard cells. Vincent George D.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 12, 712—716 (англ.)

Измерением напряжения (Н) ненасыщ. нормальных Cd-элементов, находившихся в течение нескольких лет под нагрузкой (0,2—20 *μа/см²*), установлено, что Н падает со скоростью ∼ 11 *μв/ксм⁻²*. После прохождения ∼450 *к/см²* Н падает больше, чем на 5 *мв*, и элемент к дальнейшей работе непригоден. Указанное поведение элементов наблюдается как при непрерывном, так и при прерывистом разряде. А. Левинсон

49713. Стандартные потенциалы в водных растворах соляной кислоты, содержащих органические вещества. Изучение электродвижущих сил в растворе D-сорбитола. Крокфорд, Алли, Паттерсон (Standard potentials in aqueous hydrochloric acid solutions containing organic substances. Electromotive force studies with D-sorbitol. Crockford H. D., Alley B. J., Patterson C. S.), J. Elisha Mitchell Scient. Soc., 1957, 73, № 2, 284—289 (англ.)

На основании измерения э. д. с. цепи типа H_2|HCl(m), S(x), H_2O(y)|AgCl—Ag, где S — органич. в-во, x и y — вес.% органич. в-ва и H_2O соответственно, рассчитаны стандартный потенциал E_0 электрода AgCl—Ag и средние коэф. активности (КА) HCl в р-рах, содержащих 5 и 20 вес.% D-сорбитола (I), в 0,01—0,3 *Мл* HCl. Для 5% и 20% I $E_0 = 0{,}22006 \pm \pm 0{,}00005$ и $0{,}21007 \pm 0{,}00005$ *в* соответственно. Эксперим. величины КА хорошо совпадают с теоретическими до $m = 0{,}10$ *Мл* (средний радиус иона 6,6 А). Г. Тедорадзе

49714. Сложные порошковые электроды. Томасси (Złożone elektrody proszkowe. Tomassi W.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 500—503 (польск.; рез. русск., англ.)

В продолжение исследования свойств порошковых электродов (ПЭ) (РЖХим, 1956, 3511, 57569, 57639) установлено, что для использования ПЭ с целью изучения поверхностного состояния порошкообразных в-в путем потенциометрич. измерений необходим ряд условий. Наилучшим отводящим электродом является Pt. В качестве р-рителей следует применять C_2H_5OH или CH_3OH (для изучения неметаллич. порошков) или H_2O (для изучения некоторых металлич. порошков и угольных ПЭ). Хорошими электролитами являются водн. 0,5 н. KCl или K_2SO_4 или спирт. р-р 0,5 *г/л* KCl. Потенциал сложного ПЭ устанавливается, по мнению автора, в результате протекания обратимых адсорбционных и других поверхностных процессов, а также необратимых процессов, протекающих между компонентами твердой и жидкой фазы. В. Левинсон

49715. Изменение свободной энергии и электронный электрод в жидком аммиаке. Расселл, Сиэнко (Free energy change and the electron electrode in liquid ammonia. Russell John B., Sienko M. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4051—4054 (англ.)

Измерены э. д. с. ячеек двух типов: твердый Na|NaJ в жидком этиламине|амальгама Na; амальгама Na|NaJ в жидком NH_3||Na в жидком NH_3|W при различных конц-иях NaJ в NH_3 и Na в амальгаме, а также изучено распределение Na между Hg и жидким NH_3. Величины стандартных э. д. с. для 1-й ячейки равны $0{,}0828 \pm 0{,}000$ *в* при —50° и $0{,}835 \pm 0{,}001$ *в* при —70°, а для 2-й ячейки — $0{,}933 \pm 0{,}020$ *в* при —50° и $0{,}947 \pm \pm 0{,}020$ *в* при —70°. Из этих данных найдены стандартные свободные энергии р-ции Na(тв.) → → $Na^+(NH_3) + e(NH_3)$ (2,4 и 2,6 *ккал/моль* при —50 и —70°). Рассчитаны свободные энергии сольватации иона Na^+ и электрона в жидком NH_3, равные соответственно —123,2 и —11,9 *ккал/моль*. Н. Хомутов

49716. Сравнение различных палладий-водородных электродов как индикаторов pH. Швинг, Роджерс (Comparison of different palladium-hydrogen electrodes as pH indicators. Schwing Jean Paul, Rogers L. B.), Analyt. chim. acta, 1957, **15**, № 4, 379—388 (англ.; рез. нем., франц.)

В целях замены Pt в водородных электродах (ВЭ) для измерения pH испытаны различные конструкции ВЭ с использованием Pd. Изучалось поведение ВЭ мембранного типа, работавшего за счет диффузии через Pd-мембрану водорода, который выделялся электролитически на внутренней стороне мембраны. Этот тип ВЭ дал хорошие результаты при измерении pH и при титровании в водн. и водно-спирт. средах. Перемешивание мало влияет на потенциал этого ВЭ. Удовлетворительные результаты получены также при использовании ВЭ из Au- или Pt-проволоки, покрытой Pd-черные. Изучено влияние предварительной обработки электродов и присутствия кислорода.

Е. Вайль

49717. Измерение кислотности водных растворов при высоких температурах и давлениях. Ройчоудхури, Бонилла (Measurement of the acidity of aqueous solutions at high temperatures and pressures. Roychoudhury Rathindra N., Bonilla Charles F.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 4, 241—246 (англ.)

Определялась кислотность разб. водн. р-ров HCl при 25—250° и давл. 1—600 *атм* путем измерения э. д. с. цепи без переноса $Pt(H_2)$|HCl|AgCl—Ag. Метод позволяет определять кислотность р-ра с точностью 0,1—0,2 единицы pH. Результаты измерений согласуются с расчетами по теории Дебая — Гюккеля.

Е. Вайль

49718. Движение ртутных капель в поле тяжести и в магнитном поле. Левич В. Г., Мямлин В. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 11, 2453—2457 (рез. англ.)

Рассматривается движение Hg-капель в электролите, когда система помещена в гравитационное поле (П) и в перпендикулярное ему магнитное П. Предполагается, что скорости, обусловленные электромагнитными силами, значительно меньше скоростей гравитационного происхождения. Расчет показывает,

что, кроме вертикального падения, возникает добавочное движение капли в направлении, перпендикулярном как гравитационному, так и магнитному П. Получено ур-ние для скорости этого движения и оценена его величина для случая падения Hg-капель в глицерине в магнитном П с $H = 10^5$ *гс* ($\sim 10^{-2}$ *см/сек*).

Г. Тедорадзе

49719. **Сверхэквивалентная адсорбция катионов на отрицательно заряженной поверхности ртути. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 751—754

Получены кривые зависимости дифференциальной емкости *C* Hg-электрода (висячая капля) от потенциала φ в 0,01 н. LiCl, KCl и CsCl. Различие в *C* для катионов с различными радиусами наблюдается не только при значительных отрицательных φ, но и вблизи точки нулевого заряда, где при замене Li^+ на Cs^+ *C* растет на 1 *μф/см²* (при 400 *гц*), что указывает на специфич. адсорбцию Cs^+. Измерения *C* в р-рах хлоридов и йодидов показали, что при достаточно отрицательных φ J^- перестает оказывать влияние и значения *C* для ионов Cl^- и J^- совпадают. Однако φ, при котором *C* для соответствующих хлоридов и йодидов совпадают, зависит от природы катиона. Изучение *C* в 1 н. KCl, KBr и KJ в присутствии 10^{-3} н. $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$ показало, что при переходе от Cl^- к J^- пик десорбции заметно заостряется, что указывает на втягивание анионов в поверхностный слой при отрицательных зарядах поверхности Hg.

Г. Тедорадзе

49720. **Исследование адсорбции алифатических спиртов. III. Адсорбция при переходе от водных растворов к спиртовым. Хейфец В. Л., Красиков Б. С., Сысоева В. В., Гусева И. В.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 148—151 (рез. англ.)

Путем измерения емкости *C* Hg-электрода в переменном токе изучена адсорбция этилового, *н*-пропилового и изопропилового спиртов ($5 \cdot 10^{-3}$—16 *M*) в 2 н. H_2SO_4. С ростом конц-ии спирта *c* миним. *C* монотонно уменьшается, приближаясь к некоторому пределу. При *c* до 0,3 *M* высота пика десорбции монотонно возрастает, в области *c* 0,3—1,0 *M* приближается к предельному значению $C = 120$—130 *μф/см²* и резко падает при дальнейшем увеличении *c*; при $c = 10$ *M* пик десорбции исчезает. Основываясь на том, что исчезновение пиков десорбции имеет место в р-рах, в которых отношение конц-ий спирта и H_2O равно $^1/_3$ и учитывая существование гидрата $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, авторы делают вывод, что вытеснение молекул спирта водой из двойного слоя происходит только при наличии в р-ре не связанных в гидраты молекул H_2O. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60226.

Г. Тедорадзе

49721. **Термодинамические свойства двойного электрического слоя в свете методов, основанных на применении радиоактивных индикаторов. Имре** (Elektromos kettősrétegek termodinamikai sajátságai a radioaktiv indikátor-módszer megvilágításában. Imre Lajos), Acta Univ. debrecen., 1954, 1, 154—162 (венг.)

Обсуждены результаты изучения распределения радиоактивных индикаторов между твердым кристаллом и ионными р-рами с целью качеств. и колич. оценки адсорбции (А) ионов и строения двойного электрич. слоя, образующегося на поверхности кристалла. На поверхности кристалла $PbBr_2$ (в спирт. среде) обмен ионов Br^- и Pb^{2+} происходит с разными коэф. распределения, что вызвано, очевидно, разной степенью их А. В дальнейших опытах по А конц-ия определялась потенциометрически; изучались электроды второго рода: AgBr, AgJ, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $PbCrO_4$. Обсуждены причины отклонений от ур-ния Нернста при низких конц-иях потенциалопределяющих ионов и предложена ф-ла для учета этих отклонений.

С. Розенфельд

49722. **Измерение импеданса границы фаз германий — электролит. Боненкамп, Энгелль** (Messungen der Impedanz der Phasengrenze Germanium-Elektrolyt. Bohnenkamp K., Engell H.-J.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1184—1196 (нем.)

Приведен расчет дифференциальной емкости *C* границы Ge — р-р в предположении, что прохождение тока через границу не изменяет конц-ии свободных носителей тока и что отсутствуют поверхностные состояния, связанные с адсорбцией ионов на электроде. Двойной электрич. слой (ДЭС) на рассматриваемой границе состоит, по мнению авторов, из пространственного заряда (ПЗ) в поверхностном слое Ge и заряда ионов в плотной части ДЭС в р-ре. Эксперим. кривые (*C*, φ) имеют минимум при φ = —0,5 *в* в 1 н. KOH и +0,3 *в* в 1 н. H_2SO_4 (по н. в. э.), который соответствует отсутствию ПЗ в полупроводнике. Измеренные значения *C* совпадают с теоретическими при частоте 160 *кгц*. Изучено влияние т-ры и освещения электрода на *C* для Ge с различными типами проводимости. Сделан вывод, что бо́льшая часть приложенного напряжения падает в области ПЗ и что при весьма положительных φ на электроде из Ge *n*-типа происходит обеднение поверхностного слоя дырками.

Ю. Плесков

49723. **Адсорбционная кинетика поверхностноактивных органических молекул на ртутных электродах. II. Лоренц, Мёккель** (Adsorptionskinetik grenzflächenaktiver organischer Moleküle an Quecksilberelektroden. II. Lorenz Wolfgang, Möckel Friedrich), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 939—944 (нем.)

Методом измерения импеданса двойного слоя изучались изотерма адсорбции и кинетика адсорбции эозина (I) (10^{-3}—10^{-6} *M*) на Hg в 1 н. KCl. В области $0 > \varepsilon > 1{,}0$ *в* (насыщ. к. э.) добавки I вызывают понижение емкости *C*, причем величина понижения C не зависит от конц-ии I. Эта область ε рассматривается как область адсорбционного насыщения. При ε = 0,0 и 1,1 *в* на кривых (*C*, ε) наблюдаются пики десорбции, высота которых увеличивается с ростом конц-ии I и с уменьшением частоты. Найдено, что установление адсорбционного равновесия в области ε максимума электрокапиллярной кривой определяется скоростью диффузии I. Приведены расчеты скоростей адсорбционного обмена, результаты которых согласуются с результатами исследований адсорбции низкомолекулярных в-в. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 24304.

Н. Хомутов

49724. **Энергия активации электродных процессов на пористых электродах. Ксенжек О. С.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 443—447

Выведено ур-ние, устанавливающее связь кажущейся энергии активации (ЭА) $A_к$ электродного процесса на пористом электроде с величинами реальной ЭА A_0 того же процесса на гладком электроде, ЭА электропроводности р-ра и поляризацией наружной поверхности электрода $\eta_н$ (РЖХим, 1956, 74514). Автор считает, что $A_к$ можно рассматривать как полусумму величин A_0 и ЭА электропроводности. Для процессов выделения Cl_2 на пористых графитовых электродах из р-ров 5 н. NaCl в интервале 25—80° измерены плотности тока *I* при постоянной разности потенциалов поляризованного электрода и электрода сравнения. Зависимости ($\lg I$, $1/T$) линейны; из них вычислены $A_к$, которые при $\eta_н = 65$ *мв* для образцов графита с различной пористостью составляют 9100—7400 *кал* (с увели-

чением пористости $A_к$ понижается); A_0 соответственно равны 11 750—15 050 *кал.* Н. Хомутов

49725. Катодная поляризация растворов сернокислого никеля с повышенной кислотностью. Докторина С. В., Кудрявцев Н. Т., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 66—70

Изучено влияние конц-ии $NiSO_4$ (I), pH и т-ры на катодный потенциал (КП) при электроосаждении Ni из сернокислых р-ров без добавок. Повышение конц-ии I и т-ры понижает КП. С уменьшением pH при 60° КП становится менее отрицательным, причем этот эффект становится менее заметным при увеличении конц-ии I в р-ре от 200 до 400 *г/л*. Плотные, сцепляющиеся и мелкокристаллич. осадки Ni получаются при пониженной конц-ии I ($\sim$250 *г/л*), повышенной т-ре (60°), pH 2 и i до 100 *а/дм*^{2} и даже выше. З. Соловьева

49726. Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода. Фрумкин А. Н., Ж., физ. химии, 1957, 31, № 8, 1875—1890 (рез. англ.)

Количественно рассмотрен эффект влияния дополнительных кол-в атомарного водорода (АВ) на перенапряжение η H_2 при различных механизмах электрохим. выделения H_2. Неоднородность поверхности и взаимодействие между H(адс.) не учитывались; предполагалось, что H(адс.), образовавшийся в результате разряда H^+ или H_2O, равноценен H(адс.), попавшему на поверхность катода извне. Показано, что при удалении водорода по механизму электрохим. десорбции при малых η следует ожидать повышения η при введении АВ, если заполнение поверхности H(адс.) (Θ_S) в условиях стационарного электролиза растет при увеличении η; при больших η АВ должен снижать η, если Θ_S остается ниже определенного предела. При рекомбинационном механизме удаления АВ всегда повышает η. Теоретич. выводы сопоставляются с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 74533; 1957, 18717, 22506, 37293). И. Багоцкая

49727. Платиновый электрод в гидразине при малом давлении водорода. Павела (Hydrazine-platinum, a low pressure hydrogen electrode. Pavela T. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 12, B240—B245 (англ.)

При помещении платинированной Pt в водн. р-р N_2H_4 (I) наблюдается бурное выделение газа, которое быстро прекращается из-за блокирования поверхности электрода водородом, и электрод принимает определенный *E*. По разности *E* между полученным таким образом электродом ($Э_1$) и H_2-электродом рассчитывалось давление *P* H_2 на $Э_1 \cdot \lg P$ линейно зависит от pH (pH 1—14) с коэф. наклона 2,8. При анодной поляризации $Э_1$ в р-ре NaOH выделяется N_2 и наблюдается волна, высота которой при перемешивании линейно растет с конц-ией I. С ростом конц-ии NaOH высота волны проходит через максимум при 1,5 н. NaOH (при конц-ии I 0,1 *М*). Кол-во выделившегося газа отвечает р-ции $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e$. Зависимость между логарифмом плотности тока i и *E* линейна (коэф. наклона $b = 30$ *мв*). Г. Тедорадзе

49728. Электролиз цианидов. I. Электролиз цианидов в водных растворах. Шмидт, Мейнерт (Elektrolysen von Cyaniden. I. Elektrolysen von Cyaniden in wäßrigen Lösungen. Schmidt Hans, Meinert Hasso), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 3-4, 214—227 (нем.)

При электролизе (Э) 10%-ного р-ра KCN с Pt-анодом (А) в U-образной трубке при $i > 2$ *ма/см*^{2} р-р окрашивается в темно-коричневый цвет, что объяснено полимеризацией HCN, образующейся в результате р-ций $CN^- = CN + e$; $2CN = (CN)_2$; $(CN)_2 + H_2O = HCN + HCNO$; $xHCN = (HCN)_x$, и подтверждается увеличением отношения $[CNO^-]/[CN^-]$ в процессе Э. При Э р-ра 10%-ный KCN + 5%-ный KOH коричневое окрашивание не появляется, отношение объемов выделившихся на катоде и А газов $n = 19:1$, что объясняется растворением $(CN)_2$. При Э подкисленных р-ров KCN (pH 6,5) наблюдается коричневое окрашивание. После Э у А pH 4—5, $n = 20:1$. Анодным продуктом при Э р-ров KCN является $(CN)_2$, который затем в зависимости от pH либо переходит в р-р, либо улетучивается. Г. Тедорадзе

49729. О природе пассивности и особенно фладе-потенциала железа. Гёр, Ланге (Zur Deutung der Passivität, insbesondere der Flade-Bezugsspannung des Eisens. Göhr H., Lange E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1291—1301 (нем.)

Рассмотрены различные р-ции окислов и гидроокисей Fe с точки зрения хим. термодинамики. На основании проведенного анализа предложена следующая картина пассивации Fe: При $E = -0{,}085$ *в* (для pH 0) Fe покрывается пористым слоем Fe_3O_4 по р-ции $Fe + (4/3)H_2O \rightarrow (1/3)Fe_3O_4 + (4/3)H_2$. При $E = 0{,}58$ *в* (для pH 0) на слое Fe_3O_4 образуется плотный пассивирующий слой γ-Fe_2O_3 по р-ции $Fe_2O_4 + (1/2)H_2O \rightarrow (3/2)\gamma\text{-}Fe_2O_3 + (1/2)H_2$ (1); одновременно поры в слое Fe_3O_4 закрываются. С помощью развитых представлений разъяснены эксперим. факты: низкая скорость растворения (СР) Fe в пассивной области, независимость СР от *E*, конц-ии Fe^{3+} и перемешивания, а также зависимость СР от pH. Рассмотрены вопросы достижения стационарного состояния на пассивном Fe и хим. пассивации. Принимается, что фладе-потенциал является равновесным *E* р-ции (1). Г. Флорианович

49730. Влияние переменного тока на перенапряжение кислорода и на некоторые анодные процессы окисления. Риус, Льопис, Колом (The effect of alternating current on the moverpotential of oxygen and on some anodic oxidation processes. Rius A., Llopis J., Colom F.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 280—288. Discuss., 288—289 (англ.)

Методом поляризационных кривых изучались анодные процессы при электролизе р-ров H_2SO_4, $KBr + HClO_4 + Br_2$ (следы), $H_2SO_4 + H_2C_2O_4$ (I), $(NH_4)_2SO_4$ с одновременным наложением постоянного и переменного токов различной частоты (0,5; 1; 5; 10 *кгц*) и силы. Уменьшение частоты при определенной силе постоянного тока i_n уменьшает перенапряжение кислорода. Возрастание i_n при постоянной силе переменного тока i_a увеличивает перенапряжение кислорода. Для обратимых процессов (разряд Br^-) не наблюдается влияния переменного тока на поляризацию и на предельный ток. Наложение переменного тока вызывает сильную деполяризацию, сопровождаемую увеличением предельного тока при анодном окислении I. Анодное окисление I при малых i_n и при определенном i_a сопровождается выходами по току (ВТ) $\ll 100\%$. В области предельного тока при потенциалах порядка 1 *в* (насыщ. к. э) ВТ близки к 100%. При окислении сульфатов наблюдается снижение ВТ при увеличении i_a и при уменьшении частоты. Н. Хомутов

49731. О механизме электроокисления и электровосстановления некоторых соединений на платине. Мартинюк Г. А., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 164—169 (рез. англ.)

Определялось изменение потенциала φ дегазированного платинированного Pt-электрода в 0,1 н. H_2SO_4 во времени t после введения различных органич. в-в. $C_6H_5NO_2$ и CH_3NO_2 сдвигают φ в положительную сторону (от начального значения +0,5 до +0,6 *в*), а C_6H_5NO, C_2H_5OH, $C_6H_5CHCHCH_2OH$, $C_6H_5CHCHCHO$ и CH_3CHO — в отрицательную сторону. Исследовалось также поведение SO_3^{2-}, HSO_3^- и SO_2. На Hg-электроде об-

наружена аналогичная зависимость φ от t (на примере C_2H_5OH). Изменение φ происходит в 2 стадии: в первые секунды происходит резкий сдвиг (на 0,1—0,4 *в*), затем наступает плавное изменение в ту же или обратную сторону. Предполагается, что первая стадия отражает наличие и характер электронного обмена между неадсорбированными молекулами и электродом, причем переход электронов осуществляется по туннельному механизму; вторая стадия отражает ход собственно адсорбции. Показано, что характер кривых (φ, t) позволяет делать определенные выводы об ориентации молекул при адсорбции и о способности восстанавливаться или окисляться по электронному механизму. Высказано предположение о возможности протекания электрохим. р-ций без предварительной адсорбции в-ва на электроде. Л. Феоктистов

49732. **Об измерениях потенциала на металлических катализаторах в водном растворе. Швабе** (Über Potentialmessungen an Metallkatalysatoren in wäßriger Lösung. Schwabe K.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 744—752 (нем.)

При 25° на металлах группы Pt изучалось каталитич. разложение (КР) и каталитич. окисление водн. р-ров HCOOH (I), а также анодное окисление (АО) водн. сернокислых р-ров **I на Pt и на угле.** В ходе р-ций измерялись объемы выделившегося газа и потенциалы E металла. Скорость р-ции КР на Pt, независимо от степени дисперсности металла в начале процесса, велика, быстро падает и как функция pH проходит через максимум (pH ~4). E Pt-катализатора быстро падает в начале р-ции и далее остается без изменений, а в присутствии H_2 в р-ре становится более отрицательным. Введение кислорода в р-р ускоряет КР I. Данные для АО приведены в виде поляризационных кривых, которые для Pt-анодов имеют 2 зоны E с интенсивным окислительным процессом, разделенные областью E со спадающей скоростью АО. Сделан вывод, что металлич. катализаторы действуют как акцепторы электронов в р-ции КР I до H_2 и CO_2. Сдвиг E объяснен активированной адсорбцией молекул I, сопровождающейся отщеплением и переходом электронов в полосу проводимости металла. Предполагается, что в разложении участвуют молекулы **I**, но не ионы. На основе предположения, что скоростью, определяющей стадию разложения, является скорость десорбции водорода, дано новое объяснение АО I на Pt. Указано на возможность изменения каталитич. активности катализатора путем его поляризации. Н. Хомутов

49733. **Исследование явлений переноса в системе криолит — окись алюминия методом радиоактивных индикаторов. Франк, Фостер** (Investigation of transport phenomena in the cryolite-alumina system by means of radioactive tracers. William B. Frank, Foster L. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1531—1536 (англ.)

Методом меченых атомов (с применением Na^{24}, F^{18}, Al^{26}) исследован перенос ионов в расплавленном криолите, содержащем Al_2O_3. Диафрагмами служили пористые перегородки из Al_2O_3 или нитрида бора. Показано, что перенос осуществляется в основном от анода к катоду катионами Na^+. Сделан вывод об отсутствии в электролите свободных ионов Al^{3+}, Al^{2+}, Al^+, O^{2-} и F^-. Установлено, что ~1% электричества переносится от катода к аноду F и Al (в отношении 2:1). На этом основании предположено существование в расплаве комплексных анионов $AlOF_2^-$ или $AlO_2F_2^-$, образующихся по р-циям $2Na_3AlF_6 + 2Al_2O_3 \rightarrow 6NaAlOF_2$ и $5Na_3AlF_6 + 2Al_2O_3 \rightarrow 3Na_3AlO_2F_2 + 6NaAlF_4$. О. Есин

49734. **Исследование потенциалов разложения системы $BeCl_2$ — NaCl в зависимости от соотношения компонентов в расплаве. Шейко И. Н., Делимарский Ю. К.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 713—720

Для подтверждения существования комплексных соединений между $BeCl_2$ и NaCl в расплаве в продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 18869), изучалась зависимость потенциала разложения (ПР) $BeCl_2$ от конц-ии в интервале 25—80 мол.% при 300—700° в стеклянной ячейке (без диафрагмы) с Pt-катодом и графитовым анодом, и платиновым электродом сравнения, который рассматривался как кислородный. ПР определялся экстраполяцией кривой (I, V) (V — напряжение) на $I = 0$ или суммированием катодного и анодного потенциалов, найденных таким же приемом. При конц-иях $BeCl_2$ 80—50 мол.% ПР изменяется незначительно; при < 50% ПР резко возрастает. Изменение потенциала анода связывается с изменением активности Cl^-. Ур-ние Нернста не соблюдается для катодного потенциала, что подтверждает наличие комплексообразования. Предполагается, что при малых конц-иях $BeCl_2$ образуются анионные комплексы Be, а при высоких — катионные комплексы. Рассчитаны активность и коэф. активности по отношению к чистому $BeCl_2$ как стандартному состоянию, найденному путем экстраполяции кривой ПР — состав. Б. Марков

49735. **Мост для измерения импеданса гальванических элементов. Эйлер, Люттихау** (Eine Meßbrücke für Impedanz-Messungen an galvanischen Zellen. Euler Joachim, Lüttichau Harald Graf von), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1196—1199 (нем.)

Описана установка для измерения импеданса гальванич. элементов и аккумуляторов при 20—100 000 *гц*. Установка состоит из спец. моста, генератора частоты и чувствительного вольтметра в качестве нуль-инструмента. Погрешность измерения 2—5%. В. Л.

49736. **Внутреннее сопротивление гальванических элементов во время «отдыха», измеряемое при помощи переменного тока. Эйлер, Демельт** (Über den mit reinem Wechselstrom gemessenen Innenwiderstand galvanischer Zellen im Ruhezustand. Euler Joachim, Dehmelt Klaus), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1200—1209 (нем.)

Для изучения гальванич. элементов (Э) использован метод построения круговых диаграмм в координатах (R, $1/j\omega C$) или (G, $j\omega C$), где R и G — соответственно омич. составляющие сопротивления и проводимости, C — емкость, ω — круговая частота. Измерения проводились при помощи описанного ранее моста (см. пред. реф.) на Э, «отдохнувших» после нагрузки 24 час. Щел. Zn-MnO_2-элемент дает в координатах (R, $1/j\omega C$) 2 правильных полуокружности; это показывает, что оба электрода можно представить как параллельное соединение R и C. Отсутствие так называемой проводимости Варбурга объяснено наличием на электродах окисных пленок. На диаграмме Э Лекланше преобладает влияние Zn-электрода, который также можно представить в виде параллельного соединения R и C; диаграмма положительного электрода указывает на наличие проводимости иного типа, по всей вероятности являющегося результатом внедрения ионов H^+ и Zn^{2+} в решетку MnO_2. Описанный метод позволяет изучать влияние различных добавок на работу Э, а также поведение Э во время хранения. В. Левинсон

49737. **Образование иона Mn^{2+} при разряде двуокисномарганцевого электрода. II. Влияние объема и pH электролита. Восберг, Прибл, Кодзава, Сам** (Formation of manganese (II) ion in the discharge of the manganese dioxide electrode. II. Effect of volume and pH of electrolyte. Vosburgh W. C., Pribble Mary Jo, Kozawa Akiya, Sam Ah-

m a d), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 1, 1—4 (англ.)

Исследовалась зависимость кол-ва Mn^{2+}, образующегося при разряде MnO_2-электрода в разных электролитах (Э) ($MnSO_4 + H_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl), от объема Э и его pH (при pH 5—8). Кол-во Mn^{2+} практически не зависит от объема Э; оно уменьшается с ростом pH и становится совсем незначительным при pH 8. Добавка 0,1 *M* $ZnSO_4$ вызывает заметное уменьшение кол-ва образующегося Mn^{2+}. Скорость образования Mn^{2+} особенно возрастает во второй половине разряда. В начальной стадии разряда MnO_2-электрода его поверхность отвечает ф-ле MnOOH. Во время разряда состав электрода меняется, и при высоких pH отвечает более низшим окислам. Полученные зависимости верны лишь для γ-MnO_2. Часть I см. РЖХим, 1956, 32120.
В. Левинсон

49738. Миликулонометрический метод определения величин *n*. Уивер, Уитнак (The millicoulometric method for *n*-values. Weaver Robert D., Whitnack Gerald C.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 1-2, 51—59 (англ.)

Изложены основы метода и описаны 2 микроячейки. Метод применен для определения числа электронов *n*, расходуемых при восстановлении нитрогуанидина (I) и нитрозогуанидина (II) в буферном р-ре при pH 10. Для I $n = 5$, для II $n = 3$. Таким образом, восстановление I протекает через стадию образования II, и является процессом сложным, так как может рассматриваться как комбинация двух- и шестиэлектронного процессов.
С. Жданов

49739. О полярографической волне алюминия. Страдынь Я. П., Лепинь Л. К., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 1, 196—200 (рез. англ.)

Показано, что волна (В) Al^{3+} появляется в интервале pH 3—4,5, причем лишь в присутствии сильных к-т, когда В Al^{3+} следует за В разряда H^+. В р-ре слабых к-т В Al^{3+} сливается с В H^+-ионов. $E_{1/2}$ В Al^{3+} становится на $\sim$100 *мв* положительнее с ростом pH на единицу, а логарифмич. график В (в зависимости от конц-ии и природы фона) имеет наклон 55 или 87 *мв*. Число электронов, отвечающее В Al^{3+}, рассчитанное по ур-нию Ильковича, равно 3,0. По мнению авторов, В Al^{3+} обусловлена процессом $[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3e \rightarrow Al(OH)_3 \cdot xH_2O + {}^3/_2H_2$. Уменьшение В с ростом pH обусловлено образованием гидроксокомплексов $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$ и т. д., приводящим к уменьшению числа молекул H_2O гидратных оболочек, способных разряжаться на электроде.
С. Майрановский

49740. Влияние различных заместителей в положении 2 на полярографическое восстановление тропона. Шантавый, Ямбор, Немечкова, Моллин, Бартек (Effect of substituents in position 2 on the polarographic reducibility of tropone. Šantavý F., Jámbor B., Němečková A., Mollin J., Bartek J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1655—1660 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 20798.

49741. Влияние постороннего электролита на восстановление эфиров щавелевой кислоты. Кута (Der Einfluss des Grundelektrolyten auf die Reduktion der Oxalsäureester. Vorläufige Mitteilung. Kůta J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1677—1679 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 24330.

См. также: Электроосаждение металлов 50915, 50924, 50932, 50935—50940, 50945—50949, 50983, 50988, 50989. Коррозия 50684—50686, 50688, 50689, 50696—50699, 50708. Полярография 49814, 49948, 49949, 50061. Хим. источники тока 50966. Электропроводность 49438, 49443, 49444, 49567, 49569, 49579—49582, 49595. Электрохимия расплавов 50959—50961

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

49742. Поверхностная активность натриевых солей сульфонатов некоторых ди-*н*-алкоксибензолов. I. 1,4-ди-*н*-алкоксибензолы. Галлент (Surface activity of the sodium sulfonates of some di-*n*-alkoxybenzenes. I. 1,4-Di-*n*-alkoxybenzenes. Gallent John B.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 75—76 (англ.)

Измерено поверхностное натяжение водн. р-ров членов гомологич. ряда 1,4-ди-*н*-алкоксибензолсульфонатов Na (алкил $C_1 - C_8$) в интервале конц-ий 0—1%.
А. Таубман

49743. Измерение растекания смешанных пленок полистирола и олеиновой кислоты. Крум, Мюллер (Spreitungsmessungen am Mischfilmsystem Polystyrol-Ölsäure. Krum F., Müller F. H.), Kolloid-Z., 1957, **155**, № 2, 191—121 (нем.)

Сняты изотермы сжатия смешанных слоев полистирола (I) с мол. в. 170 000 и олеиновой к-ты (II) на поверхности раздела воздух/вода при 25°. Чистый полимерный компонент I дает пленки конденсированного типа, а низкомолекулярный II — жидкие растянутые пленки. При конц-ии II > 26 мол.% изотермы смешаных слоев I + II практически не отличаются от изотерм II. При малых конц-иях II наблюдаются отклонения от аддитивности в свойствах смешаных слоев. Авторы объясняют полученные результаты адсорбцией II на шарообразных молекулах I за счет притяжения углеводородных цепей. На каждой макромолекуле I адсорбируется $\sim$69 молекул II и образуются вязкоупругие пленки толщиной до 100 A.
И. Слоним

49744. Об определении молекулярного веса высокополимеров с помощью изучения растекания. (Исследования полистирола). Мюллер, Крум (Zur Frage der Molekulargewichtsbestimmung Hochpolymerer aus Untersuchungen des Spreitungsverhaltens. (Untersuchungen an Polystyrol). Müller F. H., Krum F.), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 1, 29—41 (нем.)

С помощью самопишущих поверхностных весов большой чувствительности сняты изотермы зависимости поверхностного давления *F* от площади на мономерный остаток *A* для монослоев ряда фракций полистирола (I) на поверхности воды при 25°. Показано, что сжатие монослоя I необратимо, при снятии давления пленка не растекается до прежней площади. Описанные в литературе методы определения мол. веса *M* по изотермам сжатия: экстраполяция произведения *FA* к $A = 0$ с использованием ур-ния состояния Фольмера или расчет по точке изотермы, соответствующей моменту образования компактной пленки, непригодны для I. Лишь в области средних *M* порядка $2 \cdot 10^5$ рассчитанные по изотермам *M* близки к вискозиметрич. *M*. Для низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций I получаются очень большие систематич. отклонения; в первом приближении можно считать, что поведение монослоя I вообще не зависит от *M*. Электронномикроскопич. методом показано, что слои I, полученные на поверхности воды из бензольного р-ра, неоднородны. Часть I, в согласии с теоретич. представлениями о поведении гидрофобного полимера, находится на поверхности в виде шариков, размер которых соответствует свернутой в компактный клубок макромолекуле. Остальной I образует более крупные хлопья, между которыми имеются участки свободной поверхности.
И. Слоним

49745. **Поверхностные и межфазные монослои высокополимеров.** Шик (Surface and interfacial monolayers of high polymers. Schick Martin J.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 465—478 (англ.; рез. нем., франц.)

Измерены поверхностное давление π и поверхностный потенциал ΔV монослоев ряда полимеров на поверхности раздела воздух — вода и масло — вода. Построены изотермы зависимости π и ΔV от площади на мономерный остаток σ при 25° и рассчитаны предельные значения σ_0 при $\pi = 0$ и максим. поверхностный момент $\mu_{(макс.)}$ для поливинилового спирта (I), поливинилацетата (II), полиметилакрилата (III), полиметилметакрилата (IV) и полимера этоксилина $[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCH_2CH(OH)-CH_2-]_x$ (V). Рассчитаны толщина слоев при $\pi = 0$ на поверхности масло — вода и энергии разрушения монослоя на поверхности воздух — вода для I, II, III, IV, V и полиметилметакрилонитрила (VI). Величины σ_0, $\mu_{(макс.)}$ и толщина слоя позволяют характеризовать структуру мономерного остатка в слое; энергия разрушения слоя характеризует вторичную когезию. Показано, что в II эфирная группа находится в *цис*-положении, эта же конфигурация более вероятна и для III и IV. α-Метильная группа в IV и нитрильная группа в VI увеличивают когезию. В монослое V гидроксильные группы наклонены по отношению к поверхности воды. Вторичная когезия уменьшается в ряду I > VI > IV > > III > II, в том же порядке уменьшается т-ра размягчения полимеров. Используя статистико-механич. ур-ние состояния монослоя, авторы показывают, что цепи II легко изгибаются, а цепи V жестки. И. Слоним

49746. **Сдвиговая прочность двусторонних пленок и поверхностных слоев в растворах сапонина.** Зотова К. В., Трапезников А. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 833—836

С помощью крутильного прибора исследованы кривые зависимости деформации от напряжения сдвига для адсорбированных слоев (АС) и двусторонних жидких пленок (ДП) р-ров сапонина (I) в области конц-ий (c) от 0,005 до 1%. Установлено, что предел прочности P_r АС, которому соответствует разрушение структур, образованных I, с повышением c возрастает монотонно, тогда как в ДП P_r проходит при $c \approx 0,1\%$ через максимум, величина которого в 3—4 раза превышает P_r АС. Так как число АС в ДП только в 2 раза больше, чем в поверхности, то из этого результата авторы заключают, что в ДП переходят наиболее прочные компоненты I, возникающие при гидролизе или диссоциации I в р-ре. Обнаруженное при старении р-ров упрочнение ДП также, по-видимому, связано с накоплением в средней части ДП более прочных элементов структур. Высказаны соображения о возможном механизме явлений, обусловливающих различия в свойствах и составе АС на поверхности р-ров и в ДП. А. Таубман

49747. **Изучение дубящего действия в монослое. I. Монослои желатины.** Какияма (Kakiyama Hitoo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 256—259 (японск.)

49748. **Молекулярные сита.** Вильсон (Molecular sieves. A literature survey. Wilson B. J. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № Inf/Bib 116, 4 pp.) (англ.)

Обзор. Библ. 6 назв.

49749. **Изостеры и физико-химические явления.** Ларбр (Isostères et phénomènes physicochimiques. Larbre J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 9, 995—1002 (франц.; рез. англ., исп.)

Показано, что физ.-хим. явления, происходящие на поверхностях раздела масло-металл, вода-воздух, а также на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами в суспензиях сходны по своей природе, так как в их основе лежат различия в адсорбции полярных в-в на различных поверхностях. А. Верещагин

49750. **Адсорбция на пористых веществах.** Сато, Акэхата (Sato Kazuo, Akehata Takashi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 142—144 (японск.)

49751. **Константы термоионной эмиссии и сорбционные свойства гафния.** Хагструм (Thermionic constants and sorption properties of hafnium. Hagstrum Homer D.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 3, 323—328 (англ.)

Измерениями термоионной эмиссии с поверхности поликристаллич. Hf при т-рах 1250—1820° К получены значения работы выхода W 3,60 *эв* и константы термоионной эмиссии A 22,9 *а см$^{-2}$ град$^{-2}$*. Прокаливание в течение 46 час. при т-рах > 2100° К и давл. $< 1 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. не изменило заметно этих значений. При быстром нагревании Hf, охлаждавшегося в течение 64 час. до 2150° К, не наблюдалось десорбции газа. Образец Hf, применявшийся при изучении выбивания электронов ионной бомбардировкой, был более хрупок и содержал больше газа, чем 1-й образец; значения W и A для него равнялись 3,91 *эв* и 20,5 *а см$^{-2}$ град$^{-2}$*. Показано, что сейчас же после охлаждения сильно нагретого 2-го образца его поверхность покрыта адсорбционным слоем, составляющим значительную долю монослоя. Сделан вывод, что W возрастает по мере необратимой сорбции газа на Hf. Резюме автора

49752. **Сорбция сероуглерода алкалицеллюлозой.** Вронский (Sorpcja dwusiarczku węgla przez alkaliceluloze. Wroński Mieczysław), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1957, Ser. 2, № 3, 167—170 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована температурная зависимость адсорбции паров CS_2 алкалицеллюлозой. Кривые адсорбции CS_2 дают минимум при т-ре $\sim$ 14°, что указывает на хим. и физ. адсорбцию. Резюме автора

49753. **Адсорбция из трехкомпонентных растворов.** Грязев Н. Н., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 317—320

Сняты изотермы адсорбции (ИА) системы уксусная к-та — лауриновая к-та — цетан на активной волжской опоке. Для этого разработана спец. методика анализа смеси, основанная на различной растворимости ее компонентов в воде. Построены пространственные ИА каждого из компонентов. Показано, что взаимное ограничение всех компонентов смеси влияет на величину и характер ИА. Я. Сатуновский

49754. **Десорбция растворителей из активированного угля инертными газами.** Горчаков Н. Д., Погодин И. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 60—65

Изучена десорбция этилового эфира, спирто-эфирной смеси, бутилового спирта, бензина и этилацетата из активированного угля под действием CO_2 при т-рах 125—280°, скорости циркуляции CO_2 v 0,25—1,5 *л/см^2 мин* и времени десорбции τ 10—20 мин. Установлены оптимальные условия десорбции: т-ра 250°; v для бензина и бутилового спирта 1,0 *л/см^2 мин*, для остальных р-рителей 0,25 *л/см^2 мин*; τ для бутилового спирта 20 мин., для бензина 15 мин., для остальных р-рителей 10 мин. Исследование десорбции при непрерывной работе слоя угля длиной 100 *см* показало, что можно вести десорбцию со 100%-ным возвратом р-рителей при незначительном понижении начальной динамич. активности угля. И. Гуревич

49755. **Исследование механизма сорбции солей окисленным углем с применением радиоактивных индикаторов.** Стражеско Д. Н., Тарковская И. А., Червяцова Л. Л., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 109—114

Измерена адсорбция катионов Rb^+ и Ca^{2+}, мечен-

ных Rb^{86} и Ca^{45}, беззольным окисленным углем из р-ров их хлоридов в воде, смесях воды с метиловым и изопропиловым спиртами, ацетоном, диоксаном и фенолом, а также из чисто неводн. сред. Адсорбция солей типа RbCl и $CaCl_2$ представляет собой обратимый обмен катионов растворенного электролита на ионы H^+ внешней обкладки двойного электрич. слоя сорбента. Этот обмен осложняется частичной адсорбцией образовавшейся в р-ре к-ты неокисленными участками угля, однако адсорбция к-ты падает практически до нуля уже при небольшом добавлении к воде органич. р-рителя, и кол-во поглощенных углем катионов становится практически эквивалентным числу перешедших в р-р ионов H^+. Отдельные органич. р-рители оказывают качественно различное влияние на величину адсорбции катионов окисленным углем, что достаточно убедительно объясняется, в соответствии с электрохим. теорией Фрумкина, возникновением у поверхности сорбента дополнительного адсорбционного скачка потенциала, сдвигающего точку нулевого заряда угля.
И. Гуревич

49756. **Выбор глины — сырца для получения активированной глины и механизм активации. Мидзутани, Сакагути** (Mizutani Yoshiyuki, Sakaguchi Kazuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 1, 26—31 (японск.)

49757. **Динамическое поведение адсорбционной колонки. Сообщение 1. О времени удерживания в проявительной хроматографии. Чжан Цунь-хао,** Научн. вест., Scientia, Кэсюэ тунбао, 1957, № 18, 574—575 (кит.)

На основе неравновесной теории хроматографии (Vermeulen, Hiester, Ind. Engng. Chem., 1952, **44**, 636) получены ур-ния для времени удерживания. Обсуждены условия, при которых можно пренебречь неравновесностью и применять ур-ния равновесной хроматографии. Показано, что даже в случаях малой скорости адсорбции можно считать хроматографию равновесной.
Сун Ин Чжу

49758. **Применение электрической аналогии к расчету выходной кривой в хроматографии. Чжу Бао-линь, Ван Сюе-сун,** Научн. вест., Scientia, Кэсюэ тунбао, 1957, № 17, 538—539 (кит.)

Заменив конц-ию на потенциал, емкость сорбента на электрич. емкость, скорость течения жидкости на силу тока и разделив колонку на несколько участков, авторы находят вид выходной кривой.
Сун Ин Чжу

49759. **Систематическое изучение аналитических методов определения анионов в смесях методом электрохроматографии. Часть 4. Факторы, влияющие на миграцию кислотных составляющих и на форму электрохроматограммы. Атива** (Achiwa S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 5, 266—269, E53—E54 (японск.; рез. англ.)

Изучено движение и форма получаемых пятен при электрофорезе и хроматографии на бумаге ионов $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, CNS^-, J^-. Бумага пропитывалась 0,004—0,4 *M* р-рами ацетата аммония. Миграция пятен увеличивается с повышением т-ры, конц-ии нанесенного образца, конц-ии буферного р-ра; пятна при этом получаются менее вытянутыми. Поток жидкости, вызванный электроосмосом, направлен к катоду при низких конц-иях и к аноду при высоких конц-иях буферного р-ра. Изменения pH в середине полосы бумаги во время электрофореза не наблюдалось. Измерение величины *R* при хроматографии, когда проявителем служил тот же буферный р-р, показало, что сорбция бумагой изучаемых ионов и особенно CNS^- и J^- увеличивается (а R_f уменьшается) с ростом конц-ии буферного р-ра. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 24686.
Л. Дмитренко

49760. **Колоночная хроматография в целлофановых трубках. Забель, Керн** (Zur Säulenchromatographie in Cellophanschläuchen. Sabel A., Kern W.), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 16, 524—525 (нем.)

В колоночной хроматографии с разрезанием столба сорбента предложено пользоваться колонками в целлофановых трубках и разрезать их вместе с оболочкой. Для выявления зон можно освещать УФ-светом (целлофан практически не поглощает УФ-лучи), пропитывать сорбент через целлофан в-вами, дающими окрашенные соединения с отдельными компонентами, и т. д. При работе с повышенным или пониженным давлением, а также при высокой т-ре целлофановую колонку помещают в стеклянную трубку соответствующего диаметра.
Л. Дмитренко

49761. **Непрерывный электрофорез на бумаге. Мицуи,** Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 10, 601—604 (японск.)

49762. **Об ионообменном равновесии. Ямабе,** Сайсан кэнкю, 1957, 9, № 2, 20 (японск.)

49763. **Адсорбция и ионный обмен. I, II. Кавадзоэ,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 45—47; № 4, 43—47 (японск.)

49764. **Иониты. Сообщение 11-е. Ионообменные смолы с борнокислыми группами. Зольмс, Дейель** (Ionenaustauschharze mit Borsäuregruppen. 11 Mitt. über Ionenaustauscher. Solms J., Deuel H.), Chimia, 1957, **11**, № 10, 311 (нем.)

Описан синтез борсодержащего анионита, обладающего способностью избирательно сорбировать сахара и другие полиоксисоединения: 2,6 *г* хлорангидрида *м*-аминофенилборной к-ты, 3,2 *г* *м*-фенилендиамина в 5,0 *г* конц. HCl растворяют в 30 *мл* воды и при перемешивании добавляют 3,0 *г* 40%-ного формальдегида (I). Смесь оставляют на несколько часов, после чего при добавлении еще 1,5 *г* I образуется гель, который через 12 час. измельчается и высушивается при 60—80°. Для удаления свободных аминогрупп сухую смолу промывают смесью 100 *мл* I с 10 *мл* конц. HCl и 900 *мл* воды (смола 1) или обрабатывают в течение 1 часа ацетилирующей смесью (220 *мл* пиридина и 30 *мл* уксусного ангидрида) (смола 2). Обе разновидности смолы промывают затем 500 *мл* 0,5 н. HCl и водой до удаления Cl^-. Смолы 1 и 2 с успехом применены для разделения смесей галактозы с рибозой и арабинозы с рибозой. Сообщение 10 см. РЖХим, 1958, 42762.
В. Анохин

49765. **Анионообмен с участием боратных ионов. Ямабэ** (Yamabe Takeo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 2, 156—158 (японск.)

49766. **Исследование распределения ионов в ионитовой колонке. Роккиччоли** (Étude de la distribution des ions sur colonnes échangeuses. Rocchiccioli Claude, M-lle), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 124—136 (франц.; рез. нем., англ.)

Столб катионита «ионак» в колонке разделен на 8 равных секций, каждая из которых помещена в особый муслиновый мешочек цилиндрич. формы, с диаметром и высотой по 3 *см*. Путем насыщения HCl катионит переводился в H^+-форму, промывался водой, после чего колонка заполнялась 0,1 н. р-ром хлорида 1-, 2-, 3- или 4-валентного металла или бинарными смесями хлоридов катионов одинаковой валентности. После отмывки водой мешочки извлекались из колонки, сорбированные в них катионы элюировались 1—6 н. HCl и производилось колич. определение катионов, сорбированных в каждой секции колонки. Найдено, что Na^+ и NH_4^+ сорбируются в двух верхних секциях, Mg^{2+} и Zn^{2+} — во всех секциях, преимущественно в 1-й и 6-й; Ni^{2+} и Cd — в 1-й и 2-й; Fe^{3+} и Al^{3+} — во всех секциях, со слабым максимумом в 6-й; Th^{4+} —

в 1-й. Такая независимость распределения катионов от атомного веса и валентности катионов связана, очевидно, с различным составом и стабильностью их сольватов. См. также РЖХим, 1956, 29287. В. Анохин

49767. **О набухании ионитовых смол и природе их селективности. Мелешко В. П., Мягкой О. Н.,** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 684—688 (рез. англ.)

С помощью микроскопа измерено изменение диаметра индивидуального сферич. зерна катионита СДВ-3 при последовательной замене насыщающих его катионов в порядке: Li^+, H^+, Na^+, K^+, NH_4^+, а затем в обратном порядке. Аналогично производились измерения при последовательной замене Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. В указанной последовательности уменьшаются уд. объемы набухшего ионита, которые находятся в обратной линейной зависимости от кристаллографич. радиуса ионов и в прямой — от их гидродинамич. радиусов и энергий гидратации. Кривые скорости изменения объема зерна V и зависимость V от состава бинарных смесей катионов указывают на предпочтительное поглощение тех ионов, сорбция которых сопровождается сжатием набухшего катионита. При повышении конц-ии внешнего р-ра сглаживается различие в значениях V (подобно различию в избирательности). Таким образом подтверждаются теоретич. представления (Gregor H. P., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1293) о природе избирательности ионообменной сорбции, обусловленной различием в силах, направленных со стороны обменивающихся ионов против сил упругости пространственной сетки ионита.

В. Анохин

49768. **О термической устойчивости водородной формы сульфополистирольной катионообменивающей смолы КУ-2. Полянский Н. Г.,** LatvPSR Zinātņu Akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 12, 163—169 (рез. лат.)

Исследована термич. устойчивость сульфополистирольной смолы КУ-2 в температурном интервале 110—186°. В результате термич. обработки на воздухе емкость смолы заметно понижается. Еще более значительным изменениям подвергается сульфофенолформальдегидная смола КУ-1, емкость которой после 24 час. нагревания при 186° понижается на 42,4%. Найдено эмпирич. ур-ние кинетики процесса десульфирования. Термич. обработка смол ведет к резкому уменьшению их гидратируемости, повышению плотности в гидратированном состоянии и уменьшению плотности безводн. смол. Предложен метод колич. определения коэф. влагоемкости ионообменивающих смол.

Резюме автора

49769. **Катионообменные свойства 12-фосфомолибдата аммония. Букуолд, Тислтуэйт** (Some cation exchange properties of ammonium 12-molybdophosphate. Buchwald H., Thistlethwaite W. P.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 341—343 (англ.)

Произведено колич. исследование обмена NH_4^+ в осадке $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ на катионы K^+, Rb^+, Cs^+ и Tl^+ из 0,1 M р-ров их нитратов, нейтральных или подкисленных HNO_3 (0,08 M). Во всех исследованных случаях лишь одна группа NH_4 в молекуле фосфомолибдата в обмене не участвует. Число сорбированных катионов щел. металлов несколько превышает число вытесненных в р-р катионов NH_4^+; очевидно, в обмене участвует и катион H^+, и осадок фосфомолибдата является в действительности кислой солью. Катионы Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} замещают катионы NH_4^+ в осадке лишь в незначительной степени ($\leqslant 0,11$ молей на 1 моль фосфомолибдата).

В. Анохин

49770. **О теории мембранных потенциалов и о проницаемости мембран. Кабатакэ** (Kobatake Yonosuke), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 104—108 (японск.)

См. РЖХим, 1958, 17269.

См. также: Адсорбция 49442, 49653, 49654, 49657, 49685, 49720, 49723, 50151, 50621, 50622, 50639, 51520. Поверхност. натяжение, смачивание 50108, 50577, 50994. Исслед. поверхностей 51717. Хроматография 49946, 50139; 18887Бх, 18898Бх, 18963Бх. Ионный обмен 49791, 50840, 51296; 18889Бх. Электрофорез 50140, 50141; 18891Бх. Тонкие пленки 49317, 49401. Монослои 49346

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

49771. **Эмульгирование ультразвуковыми волнами. Банерджи** (Emulsification by ultra-sonic waves. Banerjee P. K.), Bombay Technologist, 1957, Febr. 78—81 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв. И. Слоним

49772. **Диспергирование ультразвуком. I, II. Мисек, Скоэн** (A study of dispersion with ultrasound. I, II. Misek Bernard, Skauen Donald M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1958, 47, № 1, 32—36; 36—39 (англ.)

I. Изучено диспергирование прогестерона (I) ультразвуком (УЗ) с частотой $f = 300—750$ *кгц*. Степень дисперсности образующихся суспензий (С) I определялась турбидиметрич. методом, по поглощению света при 370 *мμ*. Показано, что прибавление к р-ру поверхностноактивных в-в (ПАВ) облегчает диспергирование; по-видимому, ПАВ уменьшают энергию, необходимую для разделения агрегатов частиц I, и улучшают смачивание I р-ром. Оптимальная конц-ия ПАВ порядка 0,1—0,2%. Конц-ия I в исходной С не влияет на размер образующихся частиц, поэтому выгоднее производить диспергирование в конц. С, а затем лишь разбавлять ее. При одинаковом времени облучения УЗ получаются частицы тем более мелкие, чем меньше был размер исходных частиц. Для фракции I, прошедшей через сито 200 меш, максим. диспергирование достигается через 15—20 мин., более грубый исходный I требует более длительного облучения. Увеличение интенсивности УЗ улучшает диспергирование I.

II. Увеличение вязкости исходной С — прибавлением метилцеллюлозы или карбоксиметилцеллюлозы — затрудняет диспергирование I с помощью УЗ. Увеличение т-ры до 50° не влияет на диспергирование I, но вблизи т-ры кипения действие УЗ ослабляется. Повышение давления до 1 *ати* увеличивает эффективность процесса: в полученном продукте 85 вес.% составляют частицы $\leqslant 10$ μ; дальнейшее увеличение давления ухудшает диспергирование, что объясняется уменьшением кавитации в жидкости. Величина f не влияет на диспергирование Г. Для получения максим. эффекта УЗ следует устанавливать режим стоячих волн между камерой и кварцем. И. Слоним

49773. **Состояние соединений железа в растворах едких щелочей. Кушнир М. М.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 813—816

С помощью отстаивания, фильтрации, ультрафильтрации и диализа изучено состояние соединений Fe в р-рах KOH и NaOH, полученных как хим., так и электрохим. путем. После отстаивания в течение $\geqslant 3$ месяцев содержание Fe в р-ре снижается с 0,05 до 0,02 *г/л*, из которых $\sim 75\%$ приходится на долю тонкодисперсной взвеси $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (диаметр частиц > 100 *мμ*), $\sim 22\%$ — на долю частиц $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ колл. размеров (20—100 *мμ*) и $\sim 3\%$ находится в мол. и ионно-дисперсном состоянии в виде ферритов, ферратов и перферратов. Fe совершает непрерывный

круговорот: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, находящаяся в виде взвеси и в колл. состоянии, растворяется в щелочи, образуя ферриты, которые, в свою очередь, непрерывно разлагаются, превращаясь в отрицательно заряженный золь $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, образующий в результате коагуляции более грубые частицы. Все явления, способствующие образованию ферритов (нагревание, повышение конц-ии щелочи), сдвигают равновесие в сторону устойчивых форм железа и препятствуют очистке щелочей от железа. И. Гуревич

49774. **Капиллярно-активные вещества. Барбера, Буснелли** (Prodotti tensioattivi o sostanze capillarattive. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1957, 71, № 12, 1265—1269, 1271 (итал.)

49775. **Электрохимические характеристики растворов полиэлектролитов. Кагава** (Kagawa Ikumi), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 11, 508—514 (японск.)

49776. **Влияние природы катионов на свойства анионного полиэлектролита-агароида. Ставров С. Н., Морозов А. А.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 721—727

Изучены вязкость и электропроводность р-ров, а также предельное напряжение сдвига и набухание студней катионозамещенных образцов агароида (I), полученного из красной водоросли *Phyllophora nervosa*. Катионозамещенные образцы Li-, Na-, K-, Ca- и Ba-I получались диализом исходного I в р-рах соответствующих хлоридов. По способности к электролитич. диссоциации изученные образцы располагаются в ряд Li- > Na- > K- > Ca- > Ba-I. Чем сильнее диссоциирует образец, тем больше его вязкость в разб. р-рах и степень набухания в воде и тем меньше способность к застудневанию Установлено влияние электролитов на вязкость р-ров и набухание студней I. И. Гуревич

49777. **Образование металлических осадков в гелях. Сообщение 2. Образование осадков меди, свинца и кадмия в агаровом геле. Ручко Г. В.**, Тр. Киевск. вет. ин-т, 1957, 13, 309—314

Изучено образование осадков Cu, Cd и Pb в агаровом геле при восстановлении $CuCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Cd(NO_3)_2$, CdJ_2, $CdSO_4$, $CdCl_2$ и $Cd(CH_3COO)_2$ амальгамами Sn, Pb и Zn и металлич. Zn. Металлы выделяются в различных дендритных формах, иногда в форме спирали, причем на формирование осадков определенное влияние оказывают катионы и анионы исходных солей, природа восстановителя, дисперсионная среда и скорость восстановления. По скорости восстановления исследованные соли располагаются в ряды: $CuCl_2 > Cu(CH_3COO)_2$; $Pb(NO_3)_2 > Pb(CH_3COO)_2$; $Cd(NO_3)_2 > CdJ_2 > Cd(CH_3COO)_2 > CdSO_4 > CdCl_2$. Твердая цинковая амальгама (Hg : Zn = 1 : 1) более активный восстановитель, чем чистый Zn. Сообщение 1 см. Тр. Киевск. вет. ин-т, 1952, 10, 218. И. Гуревич

49778. **Приготовление гелей тория с пиридиновыми основаниями. Пракаш, Чатурведи** (Preparation of thorium jellies with pyridine bases. Prakash Satya, Chaturvedi Y. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 10, 779 (англ.)

Разработан способ приготовления гелей Th с пиридиновыми основаниями, состоящий в смешивании 4 *мл* ~ 5%-ного р-ра $Th(NO_3)_4$ с 1,9—3,1 *мл* 10%-ного р-ра пиридина или с 2,9—3,1 *мл* ~ 5%-ного р-ра 2-аминопиридина, в разбавлении полученной смеси водой до объема в 10 *см*³ и последующем встряхивании для однородности смешивания. Этим способом получают твердые прозрачные гели, отличающиеся однородностью структуры и стабильностью. При длительном хранении этих гелей происходит небольшой синерезис. Лучшие гели Th с пиридином и 2-аминопиридином получены при pH 5—6. Отмечено, что при применении аммиака или сильных щелочей для получения оптимального pH не происходит образования гелей. М. Липец

49779. **Исследование олеогелей в поляризованном свете. Чэнь Шао-ли, Лян Го-линь**, Касюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 9, 286—287 (кит.)

При помощи поляризованного света изучено строение смазок, получаемых путем нагревания системы мыло — масло с последующим охлаждением и желатинизацией, в частности строение олеогеля, состоящего из 10% стеарата Li и 90% вазелина. А. Петренко

49780. **Определение величины пересыщения в водной среде суспензий трехкальциевого алюмината и кинетики ее изменения. Сегалова Е. Е., Соловьева Е. С., Ребиндер П. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 841—844

Кондуктометрическое исследование кинетики установления пересыщения в водн. суспензиях (С) трехкальциевого алюмината (I) по мере его растворения показало, что скорость процесса, начиная с некоторого момента, сильно замедляется, вследствие чего максим. пересыщение достигается относительно медленно, за 1—4 часа в зависимости от содержания I в С. Специально поставленными опытами с введением в С добавок сульфитно-спиртовой барды и гидроалюмината установлено, что причина указанной кинетики заключается в образовании при растворении частиц I микрокристаллич. зародышей гидроалюмината, которые, прилипая к поверхности частиц, уменьшают скорость процесса. Определение величины максим. устойчивого пересыщения I дает значение его «растворимости», равное 1,428 *г/л* р-ра при 20°, что соответствует конц-ии CaO 0,888 *г/л*, Al_2O_3 0,540 *г/л* и отношению $CaO : Al_2O_3 = 2{,}99$. А. Таубман

49781. **Скорость седиментации концентрированных суспензий пигментов. Динтенфасс** (Rate of sedimentation in concentrated pigment suspensions. Dintenfass L.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 98—99 (англ.)

Предложено ур-ние для скорости оседания частиц в конц. суспензиях $V = V_S(1 - F)^2 \cdot 10^{-1{,}82F}$, где F — отношение седиментационного объема к начальному объему суспензии, V_S — стоксова скорость оседания. Для ньютоновских суспензий F определяется из ур-ния $\lg\eta_r = F/(1 - F)$, где η_r — относительная вязкость суспензии (РЖХим, 1957, 50931); для тиксотропных суспензий F определяется экспериментально. В. Дунский

49782. **Оседание сферических частиц и верхних границ суспензии. Масуда, Кобаяси** (Masuda Minoru, Kobayasi Katumi), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, 28, № 8, 469—476 (японск.)

49783. **Эффективность столкновений между облачными капельками одинаковой величины. Шотланд** (The collision efficiency of cloud drops of equal size. Schotland R. M.), J. Meteorol., 1957, 14, № 5, 381—385 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1958, 20852) методом изучено свободное падение в вязкой жидкости двух шариков одинакового размера по одной и той же или по близким траекториям. При достаточно малом расстоянии между шариками они сближаются при падении. При перерасчете полученных результатов по принципу подобия для случая падения водяных капелек в воздухе найдено, что 2 одинаковые капельки с радиусом $r = 5{,}5—11$ μ при начальном вертикальном расстоянии между ними h $20r$, а горизонтальном $\leqslant 0{,}3\ r$ должны соприкоснуться при падении. Средняя скорость сближения капелек при $h = 20\ r$ равна ~ 0,1 скорости их падения. Исходя из этих данных, автор выводит следующее выражение для числа столкнове-

ний между облачными каплями изодисперсного облака $N = 9,9 \cdot 10^{-8}\ W^2/r^2$ столкновений в 1 сек. в 1 $м^3$, где W — водность облака ($г \cdot м^{3-}$), а r выражен в *м*.

Н. Фукс

49784. **Определение распределения размеров частиц аэрозоля по рассеянию света в комбинации с каскадным импактором.** Томпсон (Determination of aerosol size distributions by jet impactor-light scattering technique. Thompson Joseph K.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1847—1850 (англ.)

Полидисперсный масляный аэрозоль (А) пропускался через камеру, в которой измерялась интенсивность I рассеянного А света; затем через камеру пропускался А, предварительно прошедший через один из каскадов импактора. Разность измеренных значений I принималась за характеристику доли дисперсной фазы, осажденной в данном каскаде. Измерения повторялись с различными каскадами, причем заранее был известен предельный размер частиц, задерживаемых каждым каскадом. В результате находился спектр размеров частиц, выраженный через I. Результаты этих измерений имеют лишь относительное значение, так как I не характеризует однозначно полидисперсный А и, кроме того, импактор не обеспечивает полного разделения частиц разного размера.

В. Дунский

49785. **Измерения показателя преломления дымов и аэрозолей.** Крейн, Богс, Торн (Refractive index measurements of smokes and aerosols. Crain C. M., Boggs J. E., Thorn D. G.), IRE Trans. Instrum., 1957, 6, № 4, 246—251 (англ.)

Местные изменения показателя преломления n в атмосфере приобретают важное значение в связи с распространением электромагнитных волн, используемых при радиолокации и т. п. Для аэрозолей многие авторы предложили ф-лу $N = 1,5(n_1^2 - 1)C/(n_1^2 + 2)\varrho$ (1), где N — разность между показателем преломления аэрозоля и среды, n_1 — показатель преломления дисперсной фазы, C — весовая конц-ия дисперсной фазы, ϱ — ее плотность. Произведены измерения n различных аэрозолей: AgJ (частицы неправильной формы со средним размером 0,1 μ; значительное кол-во агрегатов), полистирола (сферич. частицы со средним диам. $\sim$ 3 μ), порошкообразного железа (размер 94% частиц 1,5—5,0 μ, форма близка к сферической), дыма, образуемого при сжигании масла (множество агрегатов; средний размер частиц $\sim$0,05 μ, агрегатов $\sim$1 μ). Измерения, произведенные при значениях ϱ 1,032—7,81 *г/см³*, n_1 1,486 — ∞, C 2—50 $\gamma/см^3$ с частицами различной формы, при различной степени полидисперсности и агрегирования дали хорошее согласие с ф-лой (1).

В. Дунский

49786. **Осаждение оксима циклогексанона путем звуковой агломерации.** Миягава, Ито, Цуда, Икэда (Miyagawa Ichiro, Ito Keizo, Tsuda Shikaji, Ikeda Kasuke), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1351—1353 (японск.)

49787. **Кинетика разбрызгивания капель воды в электрическом поле.** Арабаджи Б. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 756 (рез. англ.)

Произведена киносъемка процесса распыления воды, вытекающей из капилляра с внутренним диам. 1 *мм*, при воздействии вертикального электрич. поля напряженностью 2,5 *кв/см*. Из капилляра вытягивается водяной язык с заострением на конце, который начинает дробиться в своей средней части. При воздействии поля 3,5 *кв/см* на падающую каплю наблюдается ее утолщение внизу и образование тонкого хвоста в верхней части.

В. Дунский

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Гели 49371. Аэрозоли 49485, 50160, 50668. Золи 50781. Суспензии 49677, 50581. Эмульсии 49680—49682, 51406. Пены 50563

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

49788. **О широкой применимости редкоземельных элементов.** Кремерс (The plentiful rare earths. Kremers Howard E.), Sci. Counselor, 1957, 20, № 4, 110, 132—133 (англ.)

49789. **Лантаноиды-актиноиды и периодическая система элементов Менделеева.** Дзидзадзе С., Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 3—14 (груз.)

49790. **Получение трансурановых элементов.** Корыта (Příprava transuranů. Koryta Jiří), Vesmír, 1958, 37, № 2, 45—46 (чешск.)

49791. **Лабораторные исследования очистки солей калия с применением катионита.** Заорская (Laboratoryjne próby rafinacji soli potasowych za pomocą kationitu. Zaorska Helena), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 16, 97—106 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована очистка технич. K_2CO_3 методом ионного обмена с использованием катионита KS-12 и вофатита Р. Путем однократного обмена можно повысить чистоту K_2CO_3 от 91,5 до 96%.

В. Штерн

49792. **Очистка гидроокиси магния.** Муротани (Murotani Hiroshi), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 5, 263—268 (японск.; рез. англ.)

Исследована очистка и перекристаллизация сырой гидроокиси Mg, полученной из морской воды и известкового молока. Очистку проводят в 2 стадии: растворяя препарат в р-ре NH_4Cl при т-ре кипения, а затем осаждая чистую $Mg(OH)_2$ при обычной т-ре из р-ра $MgCl_2$ и NH_3, образующегося в 1-ой стадии. Полученная $Mg(OH)_2$ не содержит CaO и Fe_2O_3, содержит следы Al_2O_3 и 0,03% SiO_2. Размер кристаллов и форма образующейся $Mg(OH)_2$ зависят от конц-ии и состава реагентов. $MgCl_2$ и избыток NH_4Cl при высокой конц-ии осаждают $Mg(OH)_2$ в виде чистых, легко отделяемых кристаллов.

Резюме автора

49793. **Аналитическое применение перманганата серебра. VII. Термический распад перманганата серебра.** Шатава, Кёрбль (Analytické využití manganistanu stříbrného. VII. Tepelný rozklad manganistanu stříbrného. Šatava Vladimír, Körbl Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 27—35 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1380—1389 (нем.; рез. русск.)

Исследованы хим. и физ. процессы термич. распада $AgMnO_4$. Сначала распад $AgMnO_4$ происходит аналогично распаду других перманганатов, анион MnO_4^- восстанавливается при этом большей частью до $Mn_2O_5^{2-}$; однако на ход р-ции влияет ряд факторов (способ и продолжительность нагревания, размер кристаллов, присутствие катализаторов и др.). Вместо $Ag_2Mn_2O_5$ может образоваться немного $Ag_2O + MnO_2$ и следы MnO_2^-. Все продукты термич. распада содержат

больше O, чем нужно для $Ag_2Mn_2O_5$. При продолжительном нагревании уходит сначала адсорбированный O, а затем O из решетки. Распад $Ag_2Mn_2O_5$ заканчивается при 480—500°; продукт распада имеет состав $AgMnO_2$. Образовавшееся аморфное в-во является, вероятно, атомно диспергированным металлич. Ag в MnO_2; однако существование соединения $AgMnO_2$ не исключено. При 630° наступает агломерация Ag, причем вместо электрич. полупроводимости появляется металлич. проводимость. MnO_2 распадается только при 700°; при более высоких т-рах продукт состоит из агломератов Ag и Mn_2O_3, при 940° превращающихся в Mn_3O_4. Каталитич. свойства продукта с составом $AgMnO_2$ объяснены на основе представлений Шваба (Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 689). Часть VI см. РЖХим, 1957, 8560. Karel Kámen

49794. О свойствах и природе соединения SiN_2H_2, полученного аммонолизом тетрагалогенидов кремния. Бийи (Sur les propriétés et la nature du composé SiN_2H_2 préparé par ammonolyse des tétrahalogénures de silicium. Billy Michel), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 3, 433—436 (франц.)

Продукт аммонолиза SiX_4, где X — галоген, является полимером $(SiN_2H_2)_x$ (I). I экзотермически адсорбирует NH_3, не образуя новой фазы; при т-рах $< 20°$ насыщение всех полярных групп I достигается при адсорбции $x\,NH_3$ на 1 I. Энергичная р-ция I и HCl-газа приводит к образованию $SiCl_4$ и NH_4Cl; при —79° промежуточно образуются Si_2N_3H и $Si_2N_3H_3Cl_3$. Термич. разложение I начинается при 75° и заканчивается при 550°; продуктом р-ции является аморфный Si_3N_4, медленно кристаллизующийся в атмосфере N_2 при 1450°. Для I предположено строение $[-N{=}Si(NH_2)-]_x$.
И. Рысс

49795. I. Взаимодействие титана с элементами периодической системы. Корнилов И. И., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 360—365

На основе общего рассмотрения хим. взаимодействия Ti с элементами периодической системы автор предлагает разделить элементы в Менделеевской таблице на 4 поля: 1) элементы, не взаимодействующие с Ti; 2) элементы, образующие с Ti хим. соединения с ионной и ковалентной связью; 3) элементы, образующие соединения с металлич. характером связи; 4) элементы, образующие с β-Ti непрерывные твердые р-ры.
Из резюме автора

49796. Кондуктометрическое исследование образования фосфата висмута. Дрэгулеску, Лазэр-Жуку (Studiul conductometric al formării fosfatului de bismut. Drăgulescu C., Lazăr-Jucu D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 1—2, 9—16 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическое исследование осаждения $Bi(NO_3)_3$ (I) в водн. р-ре глицерина или маннита р-ром Na_2HPO_4 показало, что кондуктометрич. кривая имеет 2 изгиба; 1-й соответствует р-ции $2I + Na_2HPO_4 + 2H_2O = (BiO)_2HPO_4 + 2NaNO_3 + 4HNO_3$, второй — суммарной р-ции $I + 2Na_2HPO_4 = BiPO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaNO_3$. При титровании I в водн. р-ре глицерина р-ром KH_2PO_4 электропроводность сначала увеличивается в связи с гидролизом I с образованием HNO_3, а затем уменьшается. При титровании I в водн. р-ре маннита ортофосфорной к-той кривая имеет один изгиб при отношении $Bi : PO_4 = 2 : 1$, которому соответствует образование фосфата висмутила и HNO_3. Если же титровать р-р Na_2HPO_4 р-ром I, то сразу образуется $BiPO_4$ с одновременной нейтр-цией HNO_3. Электропроводность во время этой р-ции остается постоянной до отношения $Bi : PO_4 = 1 : 2$. При дальнейшем титровании электропроводность увеличивается вследствие появления свободной HNO_3 и кривая имеет изгиб. Так как в щел. среде частично осаждается и $Bi(OH)_3$, то изгиб появляется преждевременно, но при добавлении спирта к р-ру (~30%) этот изгиб появляется близко к точке эквивалентности ($Bi : PO_4 = 1 : 2$). Эти условия являются оптимальными для определения Bi^{3+}.
Б. Маноле

49797. Получение сульфата дейтерия. Гланвилл (The preparation of deuterium sulphate. Glanville D. E. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 2386, 3 pp., ill.) (англ.)

Описан прибор для отгонки SO_3 из олеума и способ получения р-ра D_2SO_4 в D_2O. 30 *мл* перегнанного SO_3 прибавляют по каплям к 50 *мл* D_2O в конич. колбе. По окончании бурной р-ции, сопровождающейся выделением белого дыма и разбрызгиванием, разбавляют р-р тяжелой водой и получают 250 *мл* ~4 н. р-ра D_2SO_4 в D_2O. Во избежание загрязнения продукта парами H_2O все операции ведут в воздухе, предварительно высушенном, а затем насыщ. парами D_2O.
И. Слоним

49798. Оценка реакционной способности фторидов металлов II группы периодической системы Д. И. Менделеева по отношению к парам воды в свете явления вторичной периодичности. Михайлов М. А., Ожигов Е. П., Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 55—64

Определены т-ры ϑ начала р-ций $MF_2 + H_2O(пар) = MO + H_2O$; для M — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и Hg при скорости пропускания пара 5 *мл* конденсата в час они соответственно равны 420, 720, 940, 1110, 1120, 400, 480 и 220° С. Изменения ϑ соответствуют наличию вторичной периодичности; они антибатны групповым ионизационным потенциалам катионов. По мнению авторов, использование величин радиусов ионов, энергий решеток, теплот образования и мол. объемов для характеристики реакционной способности в пределах всей группы периодической системы не достигает цели.
И. Рысс

49799. О взаимодействии индия с ионами мышьяковой кислоты. Шокол А. А., Пахомова А. Д., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 1, 135—138

При изучении взаимодействия In с ионами H_3AsO_4 в процессе нейтр-ции сернокислых р-ров, содержащих In и As, установлено, что при нейтр-ции р-ров едким натром при значении pH 2,2 образуется ортоарсенат In; при нейтр-ции р-ров водн. взвесью ZnO наряду с ортоарсенатом In образуется ортоарсенат Zn.
Резюме авторов

49800. Получение безводных оксиацетатов четырехвалентного церия. Патнаик, Саху (The preparation of anhydrous ceric oxy-acetates. Patnaik D., Sahoo B.), Current Sci., 1957, **26**, № 11, 355—356 (англ.)

Изучен состав оксиацетатов Ce(4+), образующихся при нагревании безводн. ацетата в вакууме. При 65° образуется соединение с эмпирич. ф-лой $Ce_2O(C_2H_3O_2)_6$, строение которого можно выразить в виде $(C_2H_3O_2)_3{\equiv}Ce{-}O{-}Ce{\equiv}(C_2H_3O_2)_3$. Оксиацетат, образующийся при 100°, имеет эмпирич. ф-лу $CeO(C_2H_3O_2)_2$; возможное строение его $(C_2H_3O_2)_2{=}Ce{=}O$ либо $(C_2H_3O_2)_2{=}Ce\langle{}^{O}_{O}\rangle Ce{=}(C_2H_3O_2)_2$. Оба оксиацетата в присутствии влаги быстро восстанавливаются до производных Ce(3+).
И. Слоним

49801. Соединения кремния с гидразином. Ваннагат, Лир (Hydrazin-Silicium-Verbindungen. Wannagat U., Liehr W.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 24, 783 (нем.)

Безводный N_2H_4 энергично реагирует в атмосфере N_2

с теоретич. кол-вами растворенных в эфире или бензоле R_3SiCl. Сильно экзотермич. р-ция $2R_3SiCl + 3N_2H_4 \rightarrow 2N_2H_5Cl + R_3SiNHNHSiR_3$ (I) начинается после введения первых капель N_2H_4, но заканчивается после многочасового нагревания. Выделены I с R — CH_3 (II), C_2H_5 (III), *н*-C_3H_7 (IV) и C_6H_5 (V); I легко растворимы в эфире и C_6H_6, горючи, со взрывом реагируют со смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 1). IV — твердое в-во, т. пл. 138—140°, II—IV — бесцветные жидкости, уд. в. 0,8165, 0,8595 и 0,8480, показатели преломления n_D 1,4268, 1,4560 и 1,4562; т. кип. II 69— 0°/40 *мм*; III 142—143°/20 *мм* и 161—162°/40 *мм*, IV 189—190°/20 *мм*. При изменении соотношений N_2H_4 и R_3SiCl получены $(C_6H_5)_3SiNHNH_2$, т. пл. 90—92° (разл.) и $(CH_3)_3SiNHNH(C_2H_5)_3$, т. кип. 122°/40 *мм*, n_D 1,4422. Р-циями R_3SiCl с растворенным в C_6H_6 фенилгидразином получены $C_6H_5NHNHSiR_3$, где R — CH_3 (т. кип. 115—116°/12 *мм*; n_D 1,5409), C_2H_5 (т. кип. 118—120°/0,5 *мм*; n_D 1,5209), C_6H_5 (т. пл. 80°). Из метилгидразина и $(CH_3)_3SiCl$ получен $(CH_3)_3SiN(CH_3)NHSi(CH_3)_3$, т. кип. 73— 5/40, n_D 1,3820, плотность 0,7708. Р-цией N_2H_4 с $(CH_3)_2SiCl_2$ в эфирном р-ре получен бесцветный $[-Si(CH_3)_2-NHNH-]_x$, с мол. в. $\sim$3500 в C_6H_6. И. Рысс

49802. **Структура и свойства конденсированных фосфатов. XIII. Рефрактометрия. Гриффит** (Structure and properties of the condensed phosphates. XIII. Refractometry. Griffith Edward J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 509—513 (англ.)

Измерены $n^{25}D$ водн. р-ров конденсированных фосфатов натрия (I) с применением лампы, наполненной парами Na, и ртутной лампы с фильтрами, выделяющими 2 линии ртути 560 *mμ* и 486 *mμ*. Установлено, что зависимость $n^{25}D$ I от конц-ии I линейна. Для определения средней длины цепи ($\bar{n}$) применена ионообменная нейтр-ция I натриевой формой катионообменной смолы. Установлена зависимость между $\bar{n}$ и $n^{25}D$ I. Динатрийорто- и тетранатрийпирофосфаты при равной конц-ии имеют равные $n^{25}D$, из чего следует, что они состоят из конечных групп. Натрийтриметафосфат состоит из средних групп и его вклад в значение $n^{25}D$ соответствует очень длинным цепям. Установлено, что nD I зависит от конц-ии I и отношения $Na_2O : P_2O_5$ I, но не от сложности аниона I. Исключение составляет натрийтетраметафосфат. Автор вывел ур-ние зависимости $n^{25}D$ от конц-ии конечных и средних групп: $n^{25}D = A(C(\text{конечн.})) + B(C(\text{средн.})) + n(\text{воды}) = 0{,}216_8\ (C(\text{конечн.})) + 0{,}0102_9\ (C(\text{средн}))+ n(\text{воды})$, где C — конц-ия конечных или средних групп, выраженная в *моль/л*. Это ур-ние выражает $Na_2O : P_2O_5$ растворимых фосфатов. Для определения $\bar{n}$ применен новый метод титрования конечных групп, требующий меньше времени, чем описанные ранее (часть XII, РЖХим, 1958, 39152). Этот метод может быть применен, когда одна цепь фосфатов содержит $\leqslant$ 75 атомов фосфора. Данные, полученные новым и старым методами, одинаковы. Измерены мол. рефракции (R) I. При определенной длине волны излучения R водн. р-ров I зависит от конц-ии I. При разбавлении р-ров I R растет для метафосфатов больше, чем для полифосфатов, что указывает на бóльшую поляризуемость метафосфатов. С. Барденштейн

49803. **К химии конденсированных фосфатов и арсенатов. XV. Продукты и процесс обезвоживания кислых фосфатов двухзарядных ионов Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Hg. XVI. Конденсированные фосфаты двухзарядных ионов Ca, Sr, Ba и Pb и трехзарядных ионов Al, Fe, Cr и Bi, образующиеся при термическом обезвоживании на воздухе. Тило, Грунце. XVII. Продукты и процесс обезвоживания H_3PO_4. Тило, Зауэр. XVIII. Анионный гидролиз конденсированных фосфатов в разбавленном водном растворе. Тило, Викер. XIX. Об образовании и свойствах «сетчатых» фосфатов натрия. Тило, Зонтаг** (Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate. XV. Produkte und Verlauf der Entwässerung saurer Phosphate der zweiwertigen Ionen des Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Hg. XVI. Die sich durch thermisches Entwässern an freier Atmosphäre bildenden kondensierten Phosphate der zweiwertigen Ionen des Ca, Sr, Ba und Pb und der dreiwertigen des Al, Fe, Cr und Bi. Thilo Erich, Grunze Ingrid. XVII. Der Verlauf und die Produkte der Entwässerung der Monophosphorsäure H_3PO_4. Thilo Erich, Sauer Rudolf. XVIII. Die Anionenhydrolyse kondensierter Phosphate in verdünnter wäßriger Lösung. Thilo Erich, Wieker Wolfgang. XIX. Über Bildung und Eigenschaften vernetzter Phosphate des Natriums. Thilo Erich, Sonntag Anneliese). Сообщения XV, XVI, XVIII, XIX. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 5-6, 209—222; 223—237; 291, № 1—4, 164—185; 186—204; сообщение XVII, J. Prakt. Chem., 1957, 4, № 5—6, 324—348 (нем.)

XV. Показано, что вид сложных фосфатов, получающихся при термич. обезвоживании однозамещ. монофосфата $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (I) зависит от величины катиона. С малыми и большими катионами получаются высокомолекулярные полифосфаты (ПФ) с линейной анионной цепочкой. С катионами средней величины (Cu, Mg, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd, Al) образуются тетраметафосфаты (ТМФ) с кольцеобразным анионом $(P_4O_{12})^{4-}$. С помощью хроматографии на бумаге установлено, что анион $(P_4O_{12})^{4-}$ для всех ТМФ имеет

```
O⁻ — PO — O — PO — O⁻
   O<           >O        A
O⁻ — PO — O — PO — O⁻
```

строение *A*. Описаны способы образования, т. пл., цвет, отношение к к-там и щелочам и взаимодействие с р-рами Na_2S и Na_2CO_3 кристаллич. конденсированных фосфатов Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}. ТМФ Cu, Mg, Ni, Co, Mn, Zn и Cd получены при полном обезвоживании I. ТМФ Fe^{2+} $Fe_2(P_4O_{12})$ приготовлен нагреванием до 420° порошка Fe с 14 *M* H_3PO_4 (5%-ный избыток) в Pt- или Au-тигле в токе N_2 или CO_2. Через 6—7 час. ТМФ Fe извлекают, промывают холодной разб. HCl и сушат. ТМФ Hg^{2+} не получен. ТМФ Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} рентгенографически изоморфны. Расплавы фосфатов Cd и Zn при отжиге при 650—800° превращаются в кристаллич. ПФ $M^{2+}_{n/2}$ $[H_2P_nO_{3n+1}]$. ПФ Cd^{2+} и Zn^{2+} изоморфен кристаллич. ПФ Hg^{2+}, образующийся при нагревании $HgCl_2$ с H_3PO_3 при т-ре $\sim$ 400°.

XVI. При термич. обезвоживании $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Sr(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ba[H_2PO_4]_2$, $Ba_2[P_4O_{12}] \cdot 4H_2O$, $Pb[H_2PO_4]_2$ и $Pb_2[P_4O_{12}] \cdot 3H_2O$ конечными продуктами являются конденсированные ПФ $M_{n/2}[H_2P_nO_{3n+1}]$ (КПФ), где M — Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Pb^{2+}. Состав промежуточных продуктов (степень конденсации $n = 1$ до $\sim$10) зависит от т-ры, продолжительности и вида нагревания и от парц. давления паров H_2O в атмосфере. КПФ Ca, Sr, Ba и Pb — бесцветные кристаллич. в-ва с т. пл. 960—970, 980, 860 и 680° соответственно, трудно растворимые в к-тах; КПФ Pb плохо растворим в щелочах. КПФ Ca легко разлагается р-рами NaOH, Na_2CO_3 и $Na_2C_2O_4$; КПФ Sr и Ba — р-рами NaOH, Na_2CO_3 и Na_2SO_4; КПФ Pb — р-ром Na_2S. Конденсированные фосфаты Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} и Bi^{3+} получены нагреванием соответствующих окислов или солей летучих к-т с избытком H_3PO_4 до 400—500°. ПФ Al, стабильный до 1000°, представляет собой тетраметафосфат $Al_4[P_4O_{12}]_3$—

октаэдрич. бесцветные кристаллы с т. пл. 1230—1250°, не растворимые в к-тах, разлагающиеся р-рами NaOH и Na_2CO_3, при т-рах > 1000° превращающиеся в $AlPO_4$. ПФ Cr, Fe и Bi — кристаллич. в-ва состава $M_{n/3}[H_2P_nO_{3n+1}]$. Соединения Fe и Bi такого типа плохо растворимы в к-тах и щелочах, медленно разлагаются р-ром Na_2S, соединение Cr никакими реагентами в р-р не переводится. Т. пл. соединения Cr, Fe и Bi равны 1400, 1100 и 770° соответственно. При избытке катиона против стехиометрии в случае фосфатов Pb^{2+} и Bi^{3+} при термич. обработке образуются низкомолекулярные ПФ. Ю. Муромский

XVII. Изучены изотермы обезвоживания H_3PO_4 (II) при различных т-рах; качественно и количественно состав продуктов изучен хроматографированием на бумаге. При нагревании кристаллич. II при атмосферном давлении наблюдаются следующие этапы: 1) при т-рах до ~100° протекает процесс без потери воды: $3\,\mathrm{II} \rightleftarrows H_4P_2O_7$ (III) + $H_3O^+ + H_2PO_4^-$; средняя степень конденсации $n \approx 1$; 2) до ~ 220° происходит частичное отщепление воды с образованием линейных полимеров, $n = 2$—3; 3) выше 220° и, отчетливо, выше 300° вместе с водой улетучивается P_4O_{10} (IV), в остатке линейные полимеры, $n = 4$ до ~ 10; 4) выше ~450° и ниже т-ры кипения азеотропной смеси IV и H_2O образуются пространственные полимеры, $n \geqslant 10$; содержание IV при этом $\geqslant 85\%$. Термич. метод не позволяет получить индивидуальный полифосфорной к-ты с определенным n, в том числе и III. Продажные образцы «чистой III» являются смесями II, III и $H_5P_3O_{10}$. Образцы «ледяной метафосфорной к-ты» являлись смесями ряда к-т с n до $\geqslant 10$ и содержали до 13% ионов Na^+. Обсуждены состав водн. ПФ K, способы обратимого замещения K ⇄ Na в ПФ и процессы обезвоживания LiH_2PO_4, протекающие почти так же, как обезвоживание II. И. Рысс

XVIII. В результате гидролиза высокомолекулярного ПФ $[Na(K)PO_3]_x$ (V) в качестве первичных продуктов образуются триметафосфат (VI) и монофосфат (VII) в молярном отношении 1 : 1, а также небольшое кол-во ТМФ. Поскольку на каждый моль VI и VII при гидролизе освобождается 1 *г-ион* H^+, авторы допускают, что в нейтр. р-ре гидролиз протекает только по концам цепи V. С понижением pH от 8 до 1 скорость гидролиза при 60° возрастает, причем при pH 1 процесс распространяется и на внутренние части цепи V. По этой причине энергия активации р-ции гидролиза при pH 1 составляет всего ~ 15 *ккал* против > 20 *ккал* в интервале pH 3—8. Изменение механизма гидролиза в сильнокислом р-ре авторы связывают с образованием лабильных группировок —O(O=)P(OH)O—. Кинетика р-ции гидролиза V при pH 3—8 подчиняется ур-нию р-ции 1-го порядка. Та же закономерность характеризует кинетику гидролиза VI и VII. Первичным продуктом гидролиза VI является трифосфат, конечным продуктом — VII. При низких pH в результате гидролиза VI образуются заметные кол-ва дифосфата. С повышением pH до 8 и т-ры до 80° ди- и трифосфат обнаруживаются в очень малом кол-ве, и VII выступает как почти единственный продукт гидролиза VI. Эти соотношения авторы объясняют тем, что три- и дифосфат гидролизуются быстрее VI. Однако при pH > 10 и 40° VI почти нацело переходит в трифосфат, который в этих условиях гидролизуется очень медленно. Первичным продуктом гидролиза VII является тетрафосфат, который превращается в три-, ди- и монофосфат. VII превосходит по устойчивости VI, но теплоты активации р-ций гидролиза обоих соединений составляют 20 *ккал*. Из всех конденсированных фосфатов VII наиболее устойчив к гидролизу до pH 2. При pH ~ 1,5 наиболее устойчивы ди- и пирофосфат. При pH > 10 VI является наименее устойчивым из всех конденсированных фосфатов. В интервале pH 1—8 V гидролизуется легче большинства конденсированных фосфатов. Трифосфат, дифосфат и VI менее устойчивы к гидролизу, чем V, начиная с pH соответственно 4, ~6 и ~9.

XIX. Конденсированные фосфаты авторы подразделяют на 3 группы: метафосфаты, ПФ и сетчатые фосфаты (СФ), для которых характерно наличие тетраэдрич. групп PO_4^{3-} типа $O{=}P(O{-}P{-})_3$. Для получения СФ к 14 *M* II добавляют такие кол-ва ~5 н. NaOH, чтобы отношение Na : P в смеси составляло 99,2; 98,3; 89; 79 и 50 Na : 100 P. Смеси выпаривают в Pt-сосудах, высушивают остатки при 120°, а затем прокаливают в трубчатой печи. После 30—40 час. нагревания при 650° удаляется большая часть конституционной воды и достигается медленно изменяющееся предельное состояние. И в этом состоянии СФ содержат некоторое кол-во групп OH, зависящее от величины избытка II и парц. давления воды в атмосфере. Оставшаяся вода в этих условиях примерно поровну распределяется между концевыми и срединными группами OH. Число атомов P на каждую концевую группу OH возрастает с увеличением продолжительности прокаливания при 650° тем медленнее, чем больше избыток II в исходной смеси. Для однородных стеклообразных продуктов, образующихся при дегидратации > 500°, число атомов P на каждую концевую группу OH почти линейно возрастает с т-рой. Продукты дегидратации смесей NaH_2PO_4-II с отношением Na : P = 89 : 100, полученные при более низкой т-ре, после охлаждения имеют вид неоднородной смеси кристаллич. и стеклообразного в-в. По предположению авторов, эти продукты, помимо конституционной, содержат также молекулярно связанную воду. Содержание тетраэдров PO_4^{3-} в СФ с различным отношением Na : P, полученных нагреванием при 650° в течение 40 час., почти линейно возрастает с величиной избытка II. Кинетика гидролиза двух исследованных СФ, содержащих соответственно 1,9 и 9 тетраэдров PO_4^{3-} на каждые 100 атомов P, при pH 5 и 21° подчиняется ур-нию 1-го порядка. В интервале pH 4—9 константы скорости р-ции гидролиза сохраняют практически постоянное значение, т. е. ионы H^+ и OH^- не катализируют заметным образом гидролиз исследованных СФ. В этом отношении СФ резко отличаются от ПФ. Энергия активации р-ции гидролиза СФ с 1,9 тетраэдров PO_4^{3-} на каждые 100 атомов P составляет 15,4 *ккал* и примерно равна энергии активации р-ции гидролиза вышеописанных ПФ при pH 1. Часть XIV см. РЖХим, 1956, 57772. Н. Полянский

49804. Изучение состояния молибдатов в растворе. I. Движение ионов при электролизе. Растворимость молибденового ангидрида. II. Поглощение молибдена ионитами. Бабко А. К., Набиванец Б. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2085—2095; 2096—2101

I. Изучались области существования катионных и анионных форм Mo(6+) в зависимости от pH среды. Направление движения ионов Mo в электрич. поле изучалось в U-образной трубке, в нижнюю часть которой наливали 0,04 *M* р-р Mo в HNO_3 (I), $HClO_4$ (II), HCl (III) или H_2SO_4 (IV) с заданной конц-ией $[H^+]$ и с добавками солей соответствующих к-т для увеличения уд. веса р-ров, а сверху наслаивали буферные р-ры (к-та + CH_3COONa) с тем же значением pH. После 30—40 мин. электролиза (напряжение 60 *в*, сила тока 20 *ма*; при $[H^+]$ равной 2—8н., продолжительность опыта 250—300 мин.) определяли содержание Mo в католите и анолите. В отсутствие комплексообразователей (р-ры Mo в I и II) равновесие между различными ионными формами Mo изображается схемой $m\mathrm{MoO_4^{2-}} \underset{\mathrm{pH<7}}{\overset{[\mathrm{H^+}]}{\rightleftarrows}}$ [полимолибдаты]$^{p-}$ ⇄ (H_2MoO_4·

$\cdot xH_2O)_m \underset{pH\ 1,1}{\overset{[H^+]}{\rightleftarrows}} (m/n)[MoO_y)_n]^{2+}$, т. е. в щел. среде преобладают анионы, а в кислой — катионы; изоэлектрич. точка (ИЭТ) H_2MoO_4 найдена при pH 1,1. В р-рах Mo в III и IV ИЭТ сдвинута в сторону меньшей кислотности; в р-ре III при $[H^+] \sim 0{,}2$—2 н. существуют катионы MoO_2^{2+}, которые при $[H^+] > 2$ н. связываются в комплексные анионы по схеме $[Mo_mO_n(OH)_x]^{p-} + yCl^- \rightleftarrows [Mo_mO_n \cdot (OH)_{x-y}Cl_y]^{p-} + yOH^-$; в р-ре IV при любой $[H^+]$ образуются только комплексные анионы по аналогичной схеме. Растворимость MoO_3 в I в ИЭТ при pH 1,8 равна $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* (по методу растворения) и $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* (по методу осаждения H_2MoO_4 из I), причем в равновесии с твердой фазой находятся катионы $[Mo_3O_8]^{2+}$, которые при подкислении переходят в MoO_2^{2+}.

II. Изучалось поглощение Mo ионитами Ку-1 и вофатитом в H-форме и АН-2ф в OH-форме. Через заполненную ионитом колонку пропускали буферный р-р I, II, III или IV до постоянной $[H^+]$ в фильтрате, затем исследуемый р-р и соответствующие к-ту или буферный р-р. В р-рах I и II в интервале pH 7—2 Mo полностью поглощается анионитом, при pH <2 поглощение резко снижается и при $[H^+] = 4$ н. равно нулю; кривая поглощения Mo катионитами в зависимости от pH проходит через максимум при pH ~ 1 (поглощается от ~ 25 до $\sim 60\%$ Mo); в р-рах III и IV минимум кривых поглощения Mo анионитом лежит при pH ~ 0. Результаты подтверждают сделанные в части I выводы о состоянии Mo в р-ре при разных pH. Степень полимеризации катионов MoO_2^{2+} изучали в статич. условиях. При снижении pH от 2 до 0,7 число атомов Mo, поглощенное 1 *экв* катионита, уменьшалось от 1,15 до 0,49, что указывает на деполимеризацию MoO_2^{2+}. Предложен следующий механизм превращения полимолибдат-ионов (V) в MoO_2^{2+}: при pH $\sim 1{,}1$ (ИЭТ) от V отщепляются OH^--группы и образуются полимерные молекулы молибденовой к-ты, из которых при pH $\leqslant 1$ образуются полимерные катионы, деполимеризующиеся при увеличении $[H^+]$ с отщеплением OH^--групп или атомов O; при pH $\leqslant 0{,}7$ в р-ре Mo присутствует главным образом в виде катионов $[MoO_2]^{2+}$ или $[MoO(OH)_2]^{2+}$. В. Любимов

49805. Силиловые эфиры хлорной кислоты. Ваннагат, Лир (Silylester der Überchlorsäure. Wannagat U., Liehr W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 783—784 (нем.)

При медленном сливании в токе сухого N_2 бензольных р-ров $AgClO_4$ и триалкил- или триарилкремнийхлорида количественно осаждается AgCl. Профильтрованная, прозрачная, слегка желтоватая жидкость окрашивается при испарении р-рителя в темно-коричневый до черного цвет. Триалкилкремнийперхлораты R_3SiClO_4 (I) выделены в виде бесцветных жидкостей в кол-ве 1—2 *мл* при многократной вакуумной разгонке. I дымят на воздухе, разрушают резину и пробку, разлагаются со взрывом и выделением черного дыма при внесении в пламя или при мгновенном нагревании. I менее опасны, чем алкилперхлораты. Триарилкремнийперхлораты остаются при испарении р-рителя в виде кристаллич. неокрашенных нерастворяющихся вновь в C_6H_6 соединений. Трифенилкремнийперхлорат $(C_6H_5)_3SiOClO_3$ разлагается со взрывом при 180°, три-*n*-толилкремнийперхлорат $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiOClO_3$ — при 200°. Вопрос о структуре I разрешен посредством обмена I с р-рителями, имеющими активный протон: так как при р-циях I с HOH, HOCH и HNH_2 получаются только дисилоксаны $R_3SiOSiR_3$ (II) и никогда не образуются соединения типа R_3SiOCH_2 или R_3SiNH_2, то I с бо́льшей вероятностью существует в виде $R_3SiOClO_3$. С другой стороны, в продуктах взаимодействия I с HOCH и HNH_2 не обнаружено $XClO_3$ (NH_2ClO_3 или CH_3OClO_3). Поэтому образование II должно протекать по ур-нию $2R_3SiClO_4 \xrightarrow{[+HX]} (R_3Si)_2O + Cl_2O_7$, что подтверждается расшифровкой ИК-спектра. II образуется также при обработке I эфиром. Ю. Муромский

49806. О современном состоянии учения о солях. Николаев А. В., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 674—676

Обзорная статья. Библ. 17 назв.

49807. Комплексы двухвалентной меди с аминокислотами; комплексы глицина, α-и β-аланина, α-и β-аминомасляных кислот с медью. Кирсон, Барсили (Complexes cuivriques des acides aminés; complexes de la glycine, α et β alanine, α et β aminobutyrate avec le cuivre. Kirson B., Bars Tily Isayah), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1336—1339 (франц.)

Изучалось каталитич. разложение H_2O_2 р-рами комплексов Cu(2+). Показано, что комплексы с α-аминокислотами (α-АН) (глицином, α-аланином, α-аминомасляной к-той) не вызывают каталитич. разложения H_2O_2, в противоположность комплексам с β-аминокислотами (β-АН) (β-аланином, β-аминомасляной к-той), значительно ускоряющим разложение H_2O_2. Изучалось влияние ионов NH_4^+, Br^- и OH^- на каталитич. действие (КД) комплексов. Ионы NH_4^+ уменьшают, а ионы Br^- увеличивают КД комплексов с β-АН; те же ионы не влияют на КД комплексов с α-АН. Сопоставляется отсутствие КД комплексов с α-АН и с 1,2-диаминами (En и др.), что связывается с наличием в том и другом случае циклич. группировок Cu(2+) с лигандами. На основании того, что комплексы Cu(2+) с β-АН (подобно комплексам с моноаминами и 1,3- или 1,4-диаминами) обнаруживают значительное КД, авторы считают, что они не являются внутрикомплексными соединениями. Л. Волштейн

49808. Исследование внутрикомплексных соединений с азофенолами. 5. Получение внутрикомплексных соединений меди с азо-*n*-крезолами и некоторыми азорезорцинами. Канэнива (Kaneniwa Nobuyoshi), Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Repts Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1957, 7, 56—63 (япоск.; рез. англ.)

Получены кристаллич. внутрикомплексные соединения Cu (2+) с фенилазо-*n*-крезолами (I) состава 1:2 и азорезорцинами (II) состава 1:2 (последние с 1 молекулой кристаллизационной воды, удаляющейся при 140—150°). Растворимость комплексов Cu(2+) с I в органич. р-рителях располагается в ряд пиридин > этанол > бензол, а комплексов Cu (2+) с II — в ряд пиридин > бензол > этанол. Сняты спектры поглощения комплексов, а также I и II. Часть 4 см. РЖХим, 1958, 39508. Резюме автора

49809. О некоторых свойствах формиатов меди и серебра. Кёрёши (On some properties of copper and silver formates. Kőrösy F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1-2, 107—109 (англ.; рез. русск., нем.)

Автор объясняет необычные свойства формиата Cu (2+) (низкий магнитный момент, темно-синяя окраска, легкость разложения до соли Cu (1+)) наличием обратной донорной связи между ионом Cu^{2+} и атомом O карбонильной группы, вследствие которой Cu находится в состоянии, промежуточном между Cu(2+) и Cu (1+). Обсуждена аналогия между катализируемым H^+ диспропорционированием HCOOCu и образованием высших окислов Ag из Ag_2O и HCOOH. И. Рысс

49810. Внутрикомплексные соли бериллия с органическими кислотами типа $Be_4O\ (R-CO_2)_6$. Краснец, Кречмар-Шмигрович, Пивода (Príspevok k chémii vnútornekomplexných solí berýlia s organickými kyselinami typu $Be_4O(R-CO_2)_6$. Kras-

nec L'., Krätsmár-Šmogrovič J., Pivoda A.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 10, 575—578 (словацк.; рез. русск., нем.)

Получены внутрикомплексные соли Be с α- и β-нафтойными к-тами: $Be_4O\ (\alpha\text{-}C_{10}H_7COO)_6$, т. пл. 246,5°, $Be_4O\ (\beta\text{-}C_{10}H_7COO)_6$, т. пл. 335,5—336,5°, и $2Be_4O\ (\beta\text{-}C_{10}H_7COO)_6 \cdot 3C_6H_5CH_3$, т. пл. 335,5—336,5°. В. Штерн

49811. I. Изучение роданидных комплексов цинка в растворе. Голуб А. М., Иванченко Г. Д., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 333—338

Изучены условия образования роданидных комплексов Zn с помощью методов переноса ионов (качественно), электропроводности и потенциометрии (при 20 и 40°) и предложен способ получения $Zn(CNS)_2$. Показано, что в водн. р-рах образуются комплексы $ZnCNS^+$, $Zn(CNS)_2$, $Zn(CNS)_3^-$ и $Zn(CNS)_4^{2-}$; рассчитаны константы диссоциации этих комплексов, а также тепловой эффект р-ции образования $Zn(CNS)_4^{2-}$ в р-ре (5,7 *ккал*). Из резюме автора

49812. Физико-химическое исследование комплексообразования ионов цинка, кадмия, меди с лимоннокислым натрием в водной среде. Мигаль П. К., Сычев А. Я., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 309—313

Исследованы системы $ZnSO_4 — C_6H_5O_7Na_3$, $CdCl_2 — C_6H_5O_7Na_3$, $CuSO_4 — C_6H_5O_7Na_3$ в водн. среде методами электропроводности и потенциометрии (pH). Последняя система исследовалась также фотометрич. методом. Показано, что в этих системах в разб. р-рах образуются комплексные соединения состава 2-валентный металл: цитрат-1 : 1. В системе $ZnSO_4 — C_6H_5O_7Na_3$ в конц. р-рах образуется также комплекс с отношением металла к лиганду 1 : 2. Резюме авторов

49813. О дициандиамидовых комплексах хлористого и бромистого кадмия. Авакян С. Н., Манукян А. А., Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 109—116 (арм.; рез. русск.)

Получены $Cd(C_2N_4H_4)Cl_2$ (I), $Cd(2C_2N_4H_4)Cl_2$ (II) и $Cd(2C_2N_4H_4)Br_2$ (III) и определены плотность кристаллов (наибольшая у III и наименьшая у I), мол. электропроводность и pH этих соединений. Установлено, что I, II и III разлагаются не плавясь.

Из резюме авторов

49814. Полярографическое исследование скорости реакции диссоциации этилендиаминтетраацетатного комплекса кадмия. Танака, Тамамуси, Кодама (Polarographic study on the rate of the dissociation reaction of cadmium-ethylenediamine tetraacetate complex. Tanaka Nobuyuki, Tamamushi Reita, Kodama Mutsuo), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 3—4, 141—155 (англ.)

Кинетический ток, обусловленный диссоциацией комплекса Cd с этилендиаминтетрауксусной к-той $(H_4Y)^-$, исследован в буферных р-рах с pH 2,9—4,4, содержавших избыток Ca^{2+} по отношению к общей конц-ии H_4Y. Ионная сила (μ) р-ра поддерживалась равной 0,5. Р-ция диссоциации на поверхности капельного Hg-электрода протекает согласно ур-ниям: $CdY^{2-} + H^+ \rightleftarrows CdHY^-$ (быстр.); $CdHY^- \rightleftarrows Cd^{2+} + HY^{3-}$ (медл.) (1); $Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftarrows Cd(Hg)$ (быстр.). Механизм диссоциации, при котором скорость определяется р-цией $CdY^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + Y^{4-}$, исключен. Константа скорости р-ции (1) равна 10,8 сек.$^{-1}$, а р-ции ассоциации $3{,}7 \cdot 10^9$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ при 25° в буферном р-ре с pH 2,9—4,4, $\mu = 0{,}5$ и конц-ии $CaCl_2$ 0,1 *M*. Теплота и энтропия активации прямой р-ции (1) составляют соответственно 15 *ккал* и —7,3 энтр. ед. Резюме авторов

49815. Изучение виннокислых соединений ртути (II) в растворе. Тихонов А. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 296—300

Методом растворимости изучены виннокислые соединения Hg (2+) в р-ре. Установлено, что ионы Hg^{2+} с $C_4H_4O_6^{2-}$ способны образовывать соединения только в кислой и слабокислой среде. При pH ~2,0 образуется нормальная, труднорастворимая соль состава $HgC_4H_4O_6$. Растворимость этой соли при 20° составляет $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Произведение растворимости с учетом гидролиза соли и pH среды равно $2{,}5 \cdot 10^{-11}$. При pH 4—6 и избытке тартрата в р-ре образуются $[Hg(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$ и $[Hg(C_4H_4O_6)_3]^{4-}$, константы нестойкости которых равны соответственно $\sim 3{,}37 \cdot 10^{-9}$ и $\sim 8{,}3 \cdot 10^{-11}$. Из резюме автора

49816. Боротартраты щелочноземельных металлов. II. Боротартрат аммония — стронция. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1757—1760

Синтезирован $(NH_4)_2O \cdot 2SrO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$. Исследованы ход обезвоживания и удаления аммиака, растворимость, снята кривая нагревания; уд. вес при 25° равен 1,83 *г/см*^{3}. Часть I см. РЖХим, 1958, 31963. Из резюме авторов

49817. О термической устойчивости аминосоединений галлия, индия и таллия. Кочеткова А. П., Тронев В. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2043—2048

Взаимодействием р-ров безводн. En и хлоридов соответствующих металлов в абс. CH_3OH, а также действием сухого NH_3 на твердые диэтилендиаминхлориды синтезированы $GaEn_3Cl_3$, $GaEn_2Cl_3$, $GaEnCl_3$, $GaEn(NH_3)_2Cl_3$, $GaEn_2NH_3Cl_3$, $Ga(NH_3)_5Cl_3$, $Ga(NH_3)_4Cl_3$, $GaNH_3Cl_3$, $TlEn_3Cl_3$, $TlEn_2Cl_3$, $Ti(NH_3)_3Cl_3$ и исследована термич. устойчивость этих комплексов, а также аналогичных соединений In (РЖХим, 1958, 20876). Установлено, что термич. устойчивость комплексов уменьшается в ряду Ga — In — Tl. Бо́льшая термич. устойчивость комплексов уменьшается в ряду Ga — In — Tl. Бо́льшая термич. устойчивость соединений, содержащих En, чем аммиакатов, указывает на применимость к комплексам Ga, In и Tl правила циклов Л. А. Чугаева. А. Нейдинг

49818. О сравнительной устойчивости виннокислых комплексов алюминия, галлия, индия и таллия в аммиачных растворах. Пятницкий И. В., Костышина А. П., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 292—295

Установлено соотношение степеней устойчивости виннокислых комплексов Al, Ga, In и Tl. Показано соответствие между устойчивостью виннокислых комплексов Al, Ga и In и pH начала осаждения гидроокисей этих металлов. Подобная же зависимость была установлена ранее для виннокислых (РЖХим, 1957, 40877), лимоннокислых и триоксиглутаровокислых (РЖХим, 1958, 32000) комплексов Mn, Co, Ni и Cu. Резюме авторов

49819. О равновесиях обмена между комплексами редкоземельных элементов с нитрилотриуксусной кислотой и ионообменивающей смолой дауэкс-50 в Cu^{2+}-, Ni^{2+}- и Na^+-формах. Ноддак, Гертель (Über die Austauschgleichgewichte zwischen Selteneerden-Komplexen der Nitrilotriessigsaure und Ionenaustauscher Dowex 50 im Cu++-, Ni++- und Na+-Stadium. Noddack W., Oertel G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1216—1224 (нем.)

Целью работы является выяснение строения и устойчивости комплексов нитрилотриуксусной к-ты (I) с Cu^{2+}, Ni^{2+} и катионами редкоземельных элементов (РЗЭ), а также определение относительного сродства катионов РЗЭ к Cu^{2+}-, Ni^{2+}- и Na^+-формам смолы. В забуференном ацетатной смесью р-ре с pH 4,7 Cu^{2+} и Ni^{2+} образуют с I комплексы состава 1 : 1 с константами устойчивости *K*, соответственно равными $10^{12{,}60 \pm 0{,}24}$ и $10^{11{,}49 \pm 0{,}09}$. Катионы РЗЭ дают комплексы типа $M_2X_3^{3-}$ (где M — катионы РЗЭ, X — трехзаряд-

ный анион I). Логарифмы K в ряду от La до Lu повышаются от 35,49 ± 0,17 до 38,81 ± 0,08 при 20° и ионной силе р-ра 0,1. Значительно более высокую K ($\lg K = 42{,}20 \pm 0{,}08$) имеет комплекс Sc, что авторы связывают с величиной радиуса его иона. С той же точки зрения авторы объясняют аномально высокую разность между величинами $\lg K$ комплексов La и Ce (0,46), радиусы ионов которых значительно различаются между собой. Константы сродства k ионов M^{3+} к смоле в Cu^{2+}-, Ni^{2+}- или Na^{+}-форме в ряду La — Lu понижаются. Для крайних членов ряда РЗЭ $\lg k$ для обмена со смолой в указанных катионных формах составляют соответственно 3,95 и 3,01; 4,04 и 3,10, 5,04 и 4,58. Значения $\lg k$ для Sc составляют соответственно 2,49; 2,59 и 4,32. Наивысшее значение k получено для обмена с Na^{+}-формой смолы, что авторы объясняют большим различием заряда ионов M^{3+} и Na^{+}. На основе полученных эксперим. данных выполнен расчет ряда равновесий, имеющих значение для определения оптимальных условий ионообменного разделения РЗЭ. Вычислены константы равновесия комплексообразования РЗЭ, связанных со смолой, с анионами HX^{2-} в присутствии избытка ионов Na^{+}; эти константы позволяют оценить последовательность элюирования РЗЭ с колонки и избрать оптимальные значения pH и конц-ии элюирующего р-ра. Для суждения о возможности разделения соседних РЗЭ вычислены константы равновесия обмена ионов РЗЭ между комплексами с различными k и K. Н. Полянский

49820. **О фторсодержащих соединениях элементов главной подгруппы V группы. V. О гидроксофтороантимонатах. Кольдиц, Заррах. VI. Об изомерии связей в смешанных галогенидах пятивалентного фосфора. Кольдиц. VII. Тетрабромофосфангексафторофосфат $[PBr_4][PF_6]$. Кольдиц, Фельц. VIII. О фтороарсенатах. Кольдиц, Рёнш** (Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V Hauptgruppe. V. Über Hydroxofluoroantimonate (V). Kolditz Lothar, Sarrach Dieter. VI. Über Bindungsisomerie bei gemischten Phosphor (V)-halogeniden. Kolditz Lothar. VII. Tetrabromophosphor (V)-hexafluorophosphat, $[PBr_4]\cdot[PF_6]$. Kolditz Lothar, Feltz Adalbert. VIII. Über Fluoroarsenate. Kolditz Lothar, Röhnsch Walter), Z. anorgan. and allgem. Chem., 1957, 293, № 3-4, 132—146; 147—154; 155—167; 168—194 (нем.)

V. Методом хроматографии на бумаге исследованы водн. р-ры $KSbF_6$ (I), меченного Sb^{124}, и продукты взаимодействия р-ров I и KOH. Доказано образование анионов $[SbF_n(OH)_{6-n}]^-$, где n = 2, 3, 4 и 5. Подвижность анионов уменьшается пропорционально уменьшению n в пределах n от 6 до 2. Более устойчивы анионы с четными n; по мнению автора, более устойчивы *транс*-формы. В водн. р-ре I содержится в основном ион $[SbF_5OH]^-$; при растворении I в 40%-ной HF равновесие гидролиза сдвигается в сторону образования SbF_6^-. При осаждении водн. р-ра I ацетатом нитрона выделяется осадок $C_{20}H_{26}N_4 \cdot HSbF_5OH \cdot 2H_2O$ (II), ошибочно принимавшийся ранее (Lange W., Askitopoulos K., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1935, 223, 369) за $C_{20}H_{26}N_4 \cdot HSbF_6 \cdot 2H_2O$. Из кратковременно нагретого конц. р-ра 1 I + 2KOH ацетат нитрона осаждает $C_{20}H_{26}N_4 \cdot HSbF_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (III), т. пл. 158°. Из р-ра I I + 4KOH выделяется незначительное кол-во осадка конденсированных рентгеноаморфных фтороантимонатов с отношением F:Sb ~0,6; испарением фильтрата над синим силикагелем получен не вполне чистый $K[SbF_2(OH)_4]$, конденсирующийся с полным отщеплением воды при 200°. Приведены дебаеграммы II и III, отличающиеся друг от друга.

VI. Гомеополярный PCl_4F (IV), т. пл. —63°, т. кип. 67°, отщепляется при нагревании взвеси $([PCl_4]F$ (V) в $AsCl_3$ при 90°, и очищается повторной перегонкой. Т. субл. V равна 175°. Константы скорости мономолекулярного превращения IV → V при 0, 10, 20 и 30° соответственно равны $8{,}43 \cdot 10^{-5}$, $1{,}58 \cdot 10^{-4}$, $3{,}02 \cdot 10^{-4}$ и $5{,}62 \cdot 10^{-4}$ мин.$^{-1}$; энергия активации E = 10,6 *ккал/моль* низка, но р-ция медленна вследствие низкого значения предэкспоненциального фактора (4,37). По мнению автора, E связана с необходимостью внутримолекулярной перегруппировки, заключающейся в обмене местами атомов F и Cl. Отсутствие превращений PF_3X_2, где X — Cl (VI) или Br (VII) в изомерные им $[PX_4][PF_6]$ (VIII и IX) объяснено необходимостью переноса многих атомов, требующего высокой E. Рассмотрены известные случаи изомерии связей, т. е. наличия гомео- и гетерополярного изомеров, для других галогенидов и галогенофторидов P, As и Sb; изомерия связей более характерна для соединений P, чем для соединений As и Sb VII. При введении теоретич. кол-ва AsF_3 (X) в взвесь PBr_5 в CCl_4 или CS_2 протекает экзотермич. р-ция образования белого IX; т-ра смеси должна поддерживаться между 30 и 50°. IX растворим в X и лишь очень медленно реагирует с ним при 0°; мол. электропроводность IX в р-ре в X равна 39,5 *ом*$^{-1}$*см*^{2}*моль*$^{-1}$ при 0°. IX чрезвычайно гигроскопичен, бурно реагирует с водой и с р-ром KOH; при этом анион частично гидролизуется до $PO_2F_2^-$, PO_3F^{2-} и PO_4^{3-}, образование которых доказано как по расходу щелочи, так и хроматографией на бумаге. Подвижности ионов PF_6^- и $PO_2F_2^-$ почти одинаковы, но первый из них проявляется гораздо медленнее; подвижность PO_3F^{2-} значительно ниже. IX мало растворим в PX_3 или AsX_3; при действии $AsCl_3$ он очень медленно превращается в VIII. При нагревании взвеси IX и PBr_3 или $AsBr_3$ выше 30,8°, IX распадается на PF_5 и, вероятно, PBr_4F. Т-ры субл. VIII и IX равны 135°. Дебаеграммы VIII и IX очень сходны, но не идентичны.

VII. AsF_6^- чрезвычайно медленно гидролизуется при кипячении в воде или разб. р-рах щелочей, очень медленно — при кипячении в 5 н. HCl или с р-ром $CaCl_2$. Ион AsF_5OH^- титруется щелочью. $KAsF_6$ (XI) получен постепенным введением полиарсената K в безводн. HF, охлаждаемую смесью льда и соли (р-ция сильно экзотермична), высаливанием р-ра смесью спирта и эфира в объемном отношении 2 : 1, промыванием осадка смесью спирта и эфира, затем эфиром; продукт повторно обрабатывался безводн. HF в указанных выше условиях и перекристаллизовывался из разб. спирта; выход XI 49%. Растворимость XI в воде при 15° равна 0,540 *моль/л* и резко возрастает с т-рой. XI растворим в CH_3OH, спирте, CH_3CN, C_5H_5N, лед. CH_3COOH, нерастворим в эфире или C_6H_6. Т. пл. XI ~440° (с частичным разложением).

VIII. Ион AsF_6^- осаждается из забуференного ацетатом р-ра действием нитрона, бруцина или стрихнина. Для соли нитрона, $C_{20}H_{26}N_4 \cdot HAsF_6$ (XII), определены т. пл. 224° и растворимость в воде $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; принятое ранее (Lange W., Müller E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1930, 63, 1058) за XII · $2H_2O$ в-во представляет собой $C_{20}H_{26}AsF_5OH$ (XIII), т. пл. 210°, растворимость $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мольл*$^{-1}$. Электропроводность XII и XIII в расплавленном феноле и их мол. веса в феноле соответствуют малой степени диссоциации. Дебаеграммы XII и XIII почти идентичны. Смешением р-ра диазотированного сульфата анилина и конц. р-ра XI выделена фенилдиазониевая соль AsF_6^-, т. разл. 80°, постепенно разлагающаяся на свету. Испарением р-ра KH_2AsO_4 (XIV) в 40%-ной HF выделен $K[AsF_5OH]$ (XV); испарением р-ра XIV в 40%-ной HF и KF выделен $K[AsF_5OH] \cdot KHF_2$ (XVI);

охлаждением р-ра XIV и KF в 40%-ной HF выделен $K[AsF_4(OH)_2]\cdot KHF_2$ (XVII). При многократной перекристаллизации XV испарением водн. р-ра и последующим охлаждением, а также испарением р-ра XIV в 40%-ной HF получены призматич. кристаллы $K[AsF_4(OH)_2]$ (XVIII), менее растворимого в органич. р-рителях, чем XV или XI, и легче гидролизующегося в воде, чем XV; pH водн. р-ра XVIII равен 1,5—2; он не осаждается нитроном. Описанные ранее (Marignac C., Liebigs Ann. Chem., 1868, **145**, 248) как $AsOF_3\cdot KF\cdot H_2O$, $AsF_5\cdot 2KF\cdot H_2O$ и $As_2OF_8\cdot 4KF\cdot 3H_2O$ в-ва представляют собой соответственно XVIII, XVI и XVII, как доказано анализами и хроматографией на бумаге. При нагревании XV и XVIII происходит отщепление воды и HF и образование полимерных фтороарсенатов. Приведены дебаеграммы всех исследованных в-в. В результате опытной проверки литературных данных о солях AsO_3F^- (РЖХим, 1957, 663) и о получении $NH_4[AsO_2F_2]$, (РЖХим, 1955, 48710), авторы считают эти данные ошибочными. Часть IV см. РЖХим, 1957, 57281. И. Рысс

49821. Некоторые гексакоординированные комплексы двухвалентного никеля. Нитритоамины двухвалентного никеля. Бандьопадхаяй (Банерджи) (Some six-co-ordinated complexes of nickel (II): nitrito-ammines of nickel (II). Bandyopadhayay (Banerjea) Debabrata), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 11, 798—800 (англ.)

Получены $Ni[o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2]_2(NO_2)_2$, $Ni[C_6H_5CH_2NH_2]_4\cdot(NO_2)_2$ и $Ni_2[(CH_2)_2(NH_2)_2]_2(NO_2)_3(OH)$ (красные, не растворимы в воде и парамагнитны с $\mu\approx 3\ \mu_B$).

Из резюме автора

49822. Координационные соединения с олефинами. Часть V. Некоторые комплексы двухвалентного палладия с диенами и их алкоксипроизводные. Чатт, Валларино, Венанци (Olefin co-ordination compounds. Part V. Some diene complexes of palladium (II) and their alkoxyderivatives. Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3413—3416 (англ.)

Получены комплексы Pd^{2+} с циклооктадиеном-1,5: $C_8H_{12}PdCl_2$ (I), т. разл. 205—210°; $C_8H_{12}PdBr_2$ (II), 213°; $(C_8H_{12}OCH_3)Pd_2Cl_2$ (III), 130—135°; $(C_8H_{12}OCH_3)_2Pd_2Br_2$ (IV), 125—135°, и дициклопентадиеном: $C_{10}H_{12}PdCl_2$ (V), 165—170°; $(C_{10}H_{12}OCH_3)_2Pd_2Cl_2$ (VI), 166—170°; $(C_{10}H_{12}OC_2H_5)_2Pd_2Cl_2$, 150—160°; $(C_{10}H_{12}OC_3H_7\text{-}н)_2Pd_2Cl_2$, 150—156°; $(C_{10}H_{12}OC_3H_7\text{-}изо)_2Pd_2Cl_2$, 150—160°; $C_{10}H_{12}OCH_3\cdot n$-толуидин PdCl (VII), 145—160°. Комплекс I получен взаимодействием диена с Na_2PdCl_4 в CH_3OH; из I кипячением с LiBr в ацетоне получен II, а нагреванием I или II в CH_3OH до т-ры кипения с добавлением Na_2CO_3 получены III и IV. Комплекс V получен из $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ и диена в бензоле или из диена и Na_2PdCl_4 в ацетоне, из тех же в-в в CH_3OH получается VI, а в других спиртах — соответствующие алкоксипроизводные. VII получен из VI и толуидина в $CHCl_3$ при охлаждении до —70°. I очень устойчив, но менее устойчив, чем комплекс Pt(2+), бромид менее устойчив, чем хлорид. Авторы полагают, что в диеновых комплексах двойные связи перпендикулярны плоскости $PbCl_2$. При р-ции VI с HCl получается V, причем эта р-ция идет легче, чем у аналогичных соединений Pt. Часть IV см. РЖХим, 1958, 35681. М. Дяткина

49823. Стереохимическое обсуждение окислительно-восстановительных реакций комплексов платины. Мессинг, Басоло (Stereochemical considerations of oxidation-reduction reactions of platinum complexes. Messing A. F., Basolo Fred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4511—4514 (англ.)

Комплекс Pt(2+) с *l-мезо*-стильбендиаминизобутилендиамином (R) $[PtR]^{2+}$ окисляется одно- и двухэлектронными окислителями (Ce^{4+} и Cl_2) до $[PtRCl_2]^{2+}$, который, в свою очередь, восстанавливается одно- и двухэлектронными восстановителями ($S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}) до $[PtR]^{2+}$. При этих р-циях рацемизация не происходит. На этом основании сделан вывод, что в процессе этих р-ций квадратная конфигурация 4 связей Pt — N остается неизменной. Резюме авторов

49824. Исправление к статье: Волштейн Л. М., Могилевкина М. Ф. «Комплексные соединения двухвалентной платины с ε-аминокапроновой кислотой», Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, 550

К РЖХим, 1958, 14003.

49825. II. Соединения платины с этаноламином. Гильденгершель Х. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1077—1085

Синтезирован *транс*-$[PtEtm_4Cl_2]Cl\cdot H_2O$ (I) светло-желтого цвета взаимодействием K_2PtCl_4 (II) с этаноламином (Etm) с последующим хлорированием при комнатной т-ре. Результаты измерений электропроводности подтвердили ф-лу I. Если проводить хлорирование на кипящей бане, то после отделения I из фильтрата выделяется *транс*-$[PtEtm_2Cl_4]$ (III), так как наряду с окислением промежуточного продукта $[PtEtm_4]Cl_2$ идет его расщепление. Образующийся при этом $[PtEtm_2Cl_2]$ окисляется хлором до III. Комплекс I хорошо растворим в воде. При взаимодействии с II он образует $[PtEtm_4Cl_2][PtCl_4]$ оранжево-желтого цвета. Для получения тетраминов с общей ф-лой $[PtEtm_x(NH_3)_{4-x}Cl_2]Cl_2$, где $x = 1\rightarrow 3$ была применена схема синтеза, аналогичная использованной применительно к смешанным метиламинаммиачным тетраминам (Ж. прикл. химии, 1950, **23**, 1237). Для соединений с $x = 2$ получены *цис*-IV и *транс*-V. V значительно труднее растворим, чем IV. В не слишком конц. р-ре только V образует осадок $[Pt(NH_3)_2Etm_2][PtCl_4]$. Получен *транс*-$[PtEtm_2Cl_4]$ (VI) взаимодействием K_2PtCl_6 с Etm. При взаимодействии *цис*-$[PtEtm_2J_2]$ с $AgNO_3$ и затем, после отделения AgJ, хлорировании в солянокислой среде получен *цис*-$[PtEtm_2Cl_4]$ (VII). При восстановлении гидразинсульфатом VI, в отличие от VII, выделяется твердая фаза. VI стабилен, а VII изменяется при взаимодействии с водой. В последнем случае получается $[PtEtm(Etm-H)Cl_3]$, в котором $NH_2-CH_2-CH_2O^-$ — (Etm — H) образует с Pt 5-членный цикл. В солянокислой среде он размыкается с образованием VII. Этот процесс обратим. Часть I см. РЖХим, 1958, 35683. А. Аблов

49826. Устойчивость лимоннокислых комплексов некоторых металлов. Мигаль П. К., Сычев А. Я., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 314—324

Показано, что в кислой среде устойчивость комплексов, образованных двухзарядными ионами металлов с лимонной к-той, падает в ряду Cu > Ni > Co > Zn > > Cd. С использованием положений теории Бьеррума, а также модификации этой теории выведены ф-лы для расчета равновесной конц-ии лиганда и функции образования в системах ионы металла — лимонная к-та. На основании данных потенциометрич. титрования (pH) и выведенных ф-л определены константы устойчивости комплексов $[NiCit]^-$, $[NiCit_2]^{4-}$, $[CoCit]^-$, $[CoCit_2]^{4-}$, $[ZnCit]^-$, $[ZnCit_2]^{4-}$, $[CdCit]^-$, $[CdCit_2]^{4-}$, $[NiCi]^{2-}$, $[CoCi]^{2-}$, $[ZnCi]^{2-}$, $[CdCi]^{2-}$, $[CuCi]^{2-}$, где Cit — $C_6H_5O_7$, а Ci — $C_6H_4O_7$. Значения lg *K* этих комплексов соответственно равны 4,99; 2,77; 4,41; 2,34; 4,25; 1,91; 3,38; 1,62; 5,27; 7,08; 7,44; 6,23; 13,22. Резюме авторов

49827. Изучение обмена в некоторых внутрикомплексных соединениях переходных металлов. Часть IV. Скорости диссоциации бис- и моно-1,10-фенантролинникело-ионов, определенные с помощью обмена $(Ni^{63})^{2+}$. Уилкинс, Вильямс. Часть V. Скорости диссоциации комплексов двухвалентных никеля и меди с замещенными при углероде этилен-

диаминами. Уилкинс (Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part IV. The rates of dissociation of bis- and mono-(1 : 10-phenanthroline)nickel (II) ion determined by $^{63}Ni^{2+}$ exchange. Wilkins R. G., Williams M. J. G. Part V. The rates of dissociation of nickel (II) and copper (II) complexes of carbon-substituted ethylenediamines. Wilkins R. G.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4514—4520; 4521—4527 (англ.)

IV. Скорости диссоциации $[Ni(Phen)_2]^{2+}$ (I) и $[Ni(Phen)]^{2+}$ (II) определены из измерений скорости обмена I или II с $(Ni^{63})^{2+}$ при 25—45°. Константы скорости (в мин.$^{-1}$) для I и II соответственно равны 10^{14} exp (—23 100/RT) и 10^{16} exp (—26 200/RT).

V. Визуально (РЖХим, 1956, 50501) измерены приближенные значения скорости диссоциации в кислой среде при 0° ряда комплексов Cu (2+) и Ni (2+) с En и его производными $H_2N \cdot CRR' \cdot CR''R'''NH_2$, где $R=CH_3$, $R'=R''=R'''=H$ (III), $R=R'=CH_3$, $R''=R'''=H$ (IV), $R=R''=CH_3$, $R'=R'''=H$ (*мезо*-форма, **V**, и рацемат, VI), $R=R''=C_6H_5$, $R'=R'''=H$ (*мезо*-форма, **VII**). Для р-ций $CuL_2^{2+} \rightarrow CuL^{2+}$ со всеми указанными выше лигандами L константы скорости k_2 (в сек.$^{-1}$) и для р-ций $CuL^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ при L-En, **III** и **VII** константы скорости k_1 (в сек.$^{-1}$) $\geqslant 5$; для р-ций $CuL^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ при L-IV, **V** и **VI** k_1 равны соответственно $\sim$1,7, 1,5 и 0,5; для р-ций $NiL_2^{2+} \rightarrow NiL^{2+}$ при **L-IV** и **V**, $k_2 \sim 1{,}7$ и 1,7, и для р-ций $NiL^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ при тех же L k_1-0,002 и 0,001. Комплексы продуктов полного замещения атомов H в En на радикалы ($R = R' = R'' = R''' = CH_3$, или A; $R = R' = R'' = CH_3$ и $R''' = C_2H_5$; $R = R'' = CH_3$ и $R' = R''' = C_2H_5$) диссоциируют значительно медленнее; скорость диссоциации убывает с усложнением радикалов. Вычисленные из скорости обмена с $(Ni^{63})^{2+}$ и меченными C^{14} лигандами константы скорости диссоциации $[NiA_2]^{2+}$ и $[CuA_2]^{2+}$ при pH 6,8—7,0 соответственно равны $2{,}5 \cdot 10^{11}$ exp (—21 000/RT) и $1{,}3 \cdot 10^{11}$ exp (—17 100/RT) сек.$^{-1}$; бо́льшая скорость диссоциации $[CuA_2]^{2+}$ вызвана меньшей энергией активации, в то время как резкое различие скоростей диссоциации $[NiA_2]^{2+}$ и $[NiEn_2]^{2+}$ вызвано различием предэкспоненциальных факторов. Скорость обмена комплексов с лигандами резко ускоряется при pH $\sim$ 10. Часть III см. РЖХим, 1958, 35673. И. Рысс

49828. О комплексах металлов с ароматическими соединениями. XII. Комплексы одновалентного рения с бензолом и мезитиленом. Фишер, Вирцмюллер. XIII. Бензолтрикарбонилхром. Фишер, Эфеле. XIV. Фишер, Вирцмюллер (Über Aromatenkomplexe von Metallen. XII. Rhenium (I)-Komplexe des Benzols und Mesitylens. Fischer Ernst Otto, Wirzmüller Anton. XIII. Benzol-chrom-tricarbonyl. Fischer Ernst Otto, Öfele Karl. XIV. Fischer E. O., Wirzmuller A.), Chem. Ber. 1957, **90**, № 9, 1725—1730; № 11, 2532—2535; Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 11, 737—738 (нем.)

XII. Попытки авторов получить комплексы C_6H_6 или *симм*-$C_6H_3(CH_3)_3$ I с Mn оказались безуспешными. Однако при взаимодействии $ReCl_5$ с **I** в присутствии $AlCl_3$ и Al-порошка в токе N_2 при нагревании до 130° в течение 20 час., с последующим удалением избытка I в вакууме, гидролизом ледяной водой и осаждением $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]NH_4$ получен рейнекат катиона $[Re(C_6H_3(CH_3)_3)_2]^+$, т. разл. 120—140°, выход 3%. При взаимодействии $ReCl_5$ с C_6H_6 в тех же условиях с осаждением $Na[B(C_6H_5)_4]$ получен тетрафенилборат $Re(C_6H_6)_2^+$, выход 2%. Оба катиона устойчивы в отсутствие воздуха, на воздухе медленно разлагаются, могут быть превращены в пикрат, гексафторофосфат, тетракарбонилкобальтат, но не в йодид и перхлорат. Восстановить их в незаряженные комплексы не удалось; это, по мнению авторов, указывает на то, что у комплексов с бензолом осуществление конфигурации инертного газа более важно, чем у циклопентадиенильных соединений. Оба катиона диамагнитны. М. Дяткина

XIII. $Cr(C_6H_6)_2$ (**II**) не реагирует с CO при давл. < 250 *атм* и т-ре < 170°; при более высоких т-рах образуется $Cr(CO)_6$ (**III**). При нагревании **II**, **III** и C_6H_6 в отсутствие воздуха в запаянной трубке в течение 12 час. при 220° протекает р-ция **II** + **III** → → $2C_6H_6Cr(CO)_3$ (**IV**); после охлаждения отфильтровывают осадок избытка **III** и побочных продуктов, фильтрат обрабатывают 1%-ной H_2O_2 для окисления **II** до $[Cr(C_6H_6)_2]^{2+}$, извлекаемого в водн. фазу; бензольный р-р промывают водой, сушат над $CaCl_2$ и испаряют в вакууме при нагревании до $\sim$40°; остаток **IV** очищают сублимацией в высоком вакууме; выход **IV** $\sim$ 25%. Комплекс **IV**, т. пл. 162—163°, устойчив на воздухе, очень хорошо растворим в ацетоне, C_6H_6 и эфире, хорошо растворим в лед. CH_3COOH, CCl_4, спирте и CH_3OH, умеренно растворим в петр. эфире, нерастворим в воде и не реагирует с ней. **IV** диамагнитен, мономерен в бензольном р-ре. И. Рысс

XIV. При действии CO при 90° и 250 *атм* на $(C_5H_5)_2ReH$ получен $(C_5H_5)_2ReH(CO)_2$ (**V**), т. пл. 111—112°, устойчивый на воздухе. **V** растворяется в органич. р-рителях в виде мономера, дипольный момент равен 3,85 D (в C_6H_6), в твердом состоянии и в C_6H_6 **V** диамагнитен. Атом H в **V** не обладает ни кислым, ни основным характером. На этом основании авторы полагают, что атом H находится между атомом Re и π-циклопентадиенильным кольцом. Связь 2-го кольца при вступлении двух групп CO превращается из π-связи в обычную σ-связь с одним атомом C. При этом вступление 2-го протона невозможно. При таких предположениях о характере связи у Re сохраняется конфигурация инертного газа; из шести электронов иона Re^+ 2 пары занимают 2 d-орбиты, 2 неспаренных d-электрона дают σ-связи Re — H и Re — C_5H_5 (σ), из свободных орбит (dsp^3) 2 используются для донорно-акцепторных связей с группами CO и 3 для донорно-акцепторных связей с π-кольцом $C_5H_5^-$. Отмечена повышенная устойчивость **V** по сравнению с изоэлектронным $(C_5H_5)_2Fe(CO)_2$. Часть XI см. РЖХим, 1958, 35680. М. Дяткина

49829. Неорганические комплексные соединения, содержащие полидентатные группы. XIV. Устойчивость комплексов иона Ni^{2+} с тетраэтиленпентамином. XV. Термохимическое исследование теплоты нейтрализации пентагидрохлорида тетраэтиленпентамина и теплота реакции тетраэтиленпентамина с ионом Ni^{2+}. Йонассен, Уэстерман. XVI. Изучение комплексных ионов, образованных ионом Cu^{2+} и триэтилентетрамином, тетраэтиленпентамином и пентаэтиленгексамином. Йонассен, Бертранд, Гровс, Стернс (Inorganic complex compounds containing polydentate groups. XIV. The stability of the complexes formed between the nickel (II) ion and tetraethylenepentamine. XV. Thermochemical studies of the heat of neutralization of tetraethylenepentamine pentahydrochloride and heat of reaction of tetraethylenpentamine with the nickel (II) ion. Jonassen Hans B., Westerman Lowell. XVI. A study of the complex ions formed by the copper (2) (II) ion with triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and pentaethylenehexamine. Jonassen Hans B., Bertrand J. Aaron, Groves Frank R., Jr, Stearns Robert I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4275—4279; J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1006—1007; J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4279—4282 (англ.)

XIV. Потенциометрически, методом Шварценбаха,

определены следующие значения логарифмов пяти ступенчатых констант образования TH_5^{5+}, где T — тетраэтиленпентамин, при 15—35°: 15° 9,90; 9,51; 8,22; 4,94 и 3,17; 25° 9,78; 9,38; 8,14; 4,83 и 3,15; 35° 9,60; 9,23; 8,09; 4,73 и 3,12. Тем же методом определены логарифмы констант равновесия р-ций $Ni^{2+} + T \rightleftarrows NiT^{2+}$ и $NiHT^{3+} + 3H^+ \rightleftarrows Ni^{2+} + TH_5^{5+}$, соответственно равные при 25° 17,6 ± 0,1 и 12,6 ± 0,1; то же значение первой из констант получено методом Бьеррума. Признаки образования многоядерных комплексов отсутствуют.

XV. Калориметрически измерены теплоты нейтрции р-ра $T \cdot 5HCl$ щелочью и р-ции T с Ni^{2+} при 25°. Для 1-й р-ции $\Delta H° = -20{,}60$ *ккал*; $\Delta S° = -231$ энтр. ед. Для р-ции $Ni^{2+} + T \rightleftarrows [NiT(H_2O)]^{2+}$ в присутствии $Cl \Delta H° = -11{,}31$, а в присутствии $ClO_4 \Delta H° = -10{,}43$ *ккал/моль*; $\Delta S° = -45{,}1$ энтр. ед. Данные сопоставлены с вычисленными из зависимости констант равновесия от т-ры; авторы отмечают, что использование констант диссоциации T, определенных методом Бьеррума, приводит к ошибочным результатам.

XVI. Полярографически изучены равновесия образования комплексов Cu^{2+} с триэтилентетрамином (I), T и пентаэтиленгексамином (II). Приближенные значения термодинамич. эффектов диссоциации $[Cu\,am]^{2+}$, где *am* — полиамин, для I, T и II равны соответственно (в *ккал/моль*) $\Delta H°$ 22,0; 32,69 и 19,62; $\Delta F°$ 28,6 (30°), 33,07 (25°) и 34,28 (25°). Сравнение этих величин указывает, что в комплексе с II медь образует только 5 связей Cu — N. Зависимость потенциалов полуволны от pH, указывает на то, что наряду с указанными выше комплексами образуются и комплексы, содержащие H. Часть XII см. РЖХим, 1958, 4092. И. Рысс

49830. **Карбонилы металлов.** **Цутида Рютаро, Ямада Сёнтиро**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 796—800 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 27 назв. В. Ш.

49831. **Комплексообразование и реакционная способность в химии металлорганических соединений.** **Виттиг** (Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie. Wittig G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 3, 65—71 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 45 назв. В. Ш.

49832. **Магнетохимическое исследование явлений сорбции. 11. Образование и свойства хлорографита.** **Юца, Йёнк, Шмеккенбехер. 12. Магнитные исследования действия галогенов на графит.** **Юца, Шмеккенбехер** (Magnetochemische Untersuchung von Sorptionsvorgängen. 11. Bildung und Eigenschaften des Chlorgraphits. Juza Robert, Jönck Peter, Schmeckenbecher Arnold. Magnetische Untersuchungen zur Einwirkung der Halogene auf Graphit. Juza Robert, Schmeckenbecher Arnold), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1—3, 34—45, 46—52 (нем.)

11. Протекающая при низких т-рах р-ция графита (I) с хлором уменьшает аномальный диамагнетизм I вплоть до нуля при образовании C_8Cl (II). Скорость р-ции *v* существенно возрастает с увеличением дисперсности: при диаметре *d* частиц 0,5—1 *мм* р-ция длится ~500 дней. Искусств. «спектроскопический» I реагирует несколько быстрее природного I той же дисперсности. Для природного I с *d* = 0,5—1 *мм* *v* резко возрастает при повышении т-ры от —78 до —12° и затем чрезвычайно резко падает; при т-ре >0° р-ция прекращается. При нагревании II в присутствии жидкого Cl_2 разложение с одновременным увеличением диамагнетизма начинается выше 0°. При образовании II при —78° объем I увеличивается на ~42%.

12. Br_2 энергичнее поглощается I, чем Cl_2. Бромографит удерживает некоторые кол-ва Br даже при нагревании до 1020°. Образующиеся при разложении Br- или Cl-I «остаточные соединения» (ОС) поглощают Cl_2 или Br_2 значительно быстрее, чем чистый I: увеличение содержания Br в ОС способствует поглощению Cl_2. Внедрение Cl в ОС снижает их аномальный диамагнетизм. J_2 не реагирует с I, но внедряется в ОС с одновременным уменьшением аномального диамагнетизма; кол-ва внедрившегося J_2 больше эквивалентного содержанию Br в ОС. Присутствие HCl ускоряет внедрение Cl_2 в I. Хлор внедряется и в продукт разложения бисульфата I водой. Часть 10 см. РЖХим, 1956, 61208.

И. Рысс

49833. **Реакции с N^{15}. XXVI. Строение и распад нитрозогидроксиламиносульфоната калия.** **Клузиус, Шумахер** (Reaktionen mit ^{15}N. XXVI. Konstitution und Zerfall von Kaliumnitrosohydroxylaminsulfonat. Clusius Klaus, Schumacher Hugo), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1137—1144 (нем.)

Из гидроксиламиномоносульфоната K и этилнитрита, меченного изотопом N^{15}, синтезирован нитрозогидроксиламиносульфонат K (I). В р-рах в области pH от 1 до > 9 при каталитич. действии Cu^{2+}, а также при нагревании сухого препарата I разлагается с образованием SO_3, N_2O и H_2O. С помощью р-ции с $NaNH_2$ изучено распределение N^{15} в образующейся N_2O. Показано, что получается примерно одинаковое число молекул $N^{15}NO$ и $NN^{15}O$, следовательно распад I идет по схеме $(ON^{15}N(O)SO_3)^{2-} \rightarrow SO_3 + (ON^{15}NO)^{2-} \xrightarrow{+2H^+} {}^1/_2 ON^{15}N + {}^1/_2 ON^{15}N + H_2O$. При частичном окислении I хлорноватистой к-той образуется NO_3^- с тем же содержанием N^{15}, как и в исходном препарате; по-видимому, распад I идет быстрее, чем р-ция окисления. Строение I $ONN(OK)SO_3K$ подтверждается неравномерным распределением N^{15} между аммиаком и амидосульфонатом K, получающимися при восстановлении I амальгамой K. Часть XXV см. РЖХим, 1958, 42810.

И. Слоним

49834. **О взаимодействии элементарного бора и некоторых бромидов с периодатом и йодатом калия.** **Марковский Л. Я., Капутовская Г. В.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 328—332

Проведено изучение окисляемости B и некоторых боридов в кислых р-рах KJO_4 и KJO_3. Исследован химизм процессов, происходящих при растворении B и боридов в этих реагентах. При этом показано, что основную роль при раскислении KJO_4 играет р-ция $3KJO_4 + 2B \rightarrow 3KJO_3 + B_2O_3$. Полученные данные могут быть использованы для переведения элементарного B и ряда боридов в р-р для аналитич. целей, а также для разделения смесей B с труднорастворимыми боридами. Резюме авторов

49835. **Перенос вещества в химических реакциях. IV. Перенос двуокиси кремния в градиенте температур при участии моноокиси и галогенидов кремния.** **Шефер, Морхер. V. О переносе закиси меди и меди в градиенте температур.** **Шефер, Этцель** (Chemische Transportreaktionen. IV. Die Wanderung, von Siliciumdioxyd im Temperaturgefälle unter Mitwirkung von Siliciummonoxyd und Siliciumhalogeniden. Schäfer Harald, Morcher Bernhard. V. Über die Wanderung von Kupfer (1)-oxyd und von Kupfer im Temperaturgefälle. Schäfer Harald, Etzel Karl), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 5—6, 221—226; 294—304 (нем.)

IV. Исследованы процессы переноса при нагревании смеси Si и SiO_2 (I) в запаянной кварцевой трубке, имеющей перепад т-р по оси от 1270 до 900—1000°. В присутствии небольших кол-в J_2 наблюдается перенос I в более холодную зону; перенос вызван р-циями $Si + I \rightleftarrows 2SiO$(газ) (II), $2II + SiJ_4$(газ) (III) = I + + $2SiJ_2$(газ) (IV) и 2II + 4J = I + III; I выделяется в виде нитей в области т-р 900—1100°; перенос Si не происходит. В отсутствие J отлагается бурый конден-

сат смеси Si и I. При больших давлениях $SiCl_4$ (V) I осаждается в области средних т-р вследствие р-ции $2II + V = I + 2SiCl_2$(газ) (VI); в наиболее холодной части трубки происходит диспропорционирование $2VI = Si + V$. Осажденный на кварцевой стенке II превращается при нагревании с III или V в чистый I. Во всех случаях I осаждается в виде нитей. Скорость переноса I соответствует теоретически вычисленной.

V. Перенос Cu_2O в горячую зону при нагревании в откачанной до высокого вакуума кварцевой трубке, имеющей вдоль оси перепад т-р от 900 до 600°, вызван наличием следов HCl. В трубке протекают обратимые р-ции $3Cu_2O + 6HCl = 2Cu_3Cl_3$(газ) $+ 3H_2O$(газ) $+ Q$ и $Cu_2O + 2HCl = 2CuCl$(газ) $+ H_2O$(газ) $- Q$. При более низких т-рах преобладает экзотермич. р-ция и Cu_2O переносится в горячую зону; при более высоких т-рах Cu_2O переносится в более холодную зону вследствие преобладания экзотермич. р-ции. Образование Cu-зеркала при нагревании Cu, покрытой пленкой окиси, объясняется обратимой р-цией $3Cu + 3HCl = Cu_3Cl_3 + {}^3/_2H_2 - Q$. Скорости переноса в-ва соответствуют теоретически вычисленным. Часть III см. РЖХим, 1958, 16982. И. Рысс

49836. **Взаимодействие йодистого азота с амидами металлов в жидком аммиаке. Яндер, Шмид** (Das Verhalten von Jodstickstoff gegenüber Metallamiden in flüssigem Ammoniak. Jander Jochen, Schmid Ehrenfried), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1—3, 178—191 (нем.)

Вопреки данным Руффа (Ruff O., Ber. dtsch. chem. Ges., 1900, **33**, 3025) йодистый азот, полученный действием J_2 на жидкий NH_3 при —78° и промытый абс. эфиром при —78°, не имеет состава $NJ_3 \cdot 12NH_3$; по мере промывания эфиром, продукт изменяет окраску до красно-коричневой и отношение J : N в нем приближается к 1—1,2. Возможно, что этот продукт является аммиакатом NHJ_2 или NH_2J; произвольно для него избрана ф-ла NJ_3 (I). Взвесь I в жидком NH_3 при —78° мгновенно реагирует с KNH_2 (II), образуя красный р-р KHNJ (III) по ур-нию $I + 3II \rightleftarrows 3III + NH_3$; далее протекает медленная р-ция $3III \rightarrow N_2 + 3KJ + NH_3$. Р-ция I с $NaNH_2$ (IV) протекает аналогично, но при избытке I образуется черный осадок, растворяющийся в избытке IV. При р-ции I с $AgNH_2$ образуется черный осадок $NJ_3 \cdot AgNH_2$, устойчивый в присутствии NH_3 и выделяемый в чистом виде промыванием NH_3 и абс. спиртом при —60°. Характер р-ции I с амидами зависит от конц-ии иона NH_2^- в р-ре. И. Рысс

49837. **Восстановление WO_3 водородом и метиловым спиртом. Гропсиану, Мурэреску** (Condiţii de reducere a trioxidului de wolfram (WO_3) cu hidrogen şi metanol. Gropsianu Z., Murărescu M.), Comun. ştiinţ. şi tehn., 1956, **1**, 85—87 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано восстановительное действие пара чистого или смешанного с водородом CH_3OH при высокой т-ре на WO_3. При 600° и вес. отношении по весу $H_2 : CH_3OH = {}^1/_5$ получается чистая WO_2.

Из резюме авторов

49838 К. **Химия редких радиоэлементов. Полоний — актиний. Багналл** (Chemistry of the rare radioelements: polonium — actinium. Bagnall Kenneth Winfield. London, Butterworths Scient., Publs, 1957, X, 177 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

49839 К. **Химия актинидов. Кац, Сиборг** (The chemistry of the actinide elements. Katz Joseph Jacob, Seaborg Glenn Theodore. London, Methuen; New York, Wiley, 1957, XV, 508 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

49840 Д. **Исследование сульфидов церия и иттрия. Гиттар** (Contribution à l'étude des composés sulfurés du cérium et de l'yttrium. Guittard Micheline. Thèse doct. Univ. Paris, Fac. pharm. Univ. Paris. Paris, 1957, 92 p.) (франц.)

49841 Д. **Кинетические исследования реакций замещения в некоторых соединениях двухвалентной платины. О взаимном влиянии координированных групп. Кукушкин Ю. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1958

См. также: Элементы и простые в-ва 49478, 50830. Строение и св-ва молекул и кристаллов 49329, 49330, 49332—49335, 49365—49370, 49372, 49373, 49378. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 49613, 49662. Комплексные соед. 49319, 49320, 49337, 49376, 49377, 49379, 49579, 49595. Синтез неорг. соед. 50839, 50871, 50883.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

49842. **Сообщение о двух метеоритных находках в Канзасе. Фаркуар, Хилл** (Two reported meteorite finds in Kansas. Farquhar O. C., Hill W. E., Jr), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, **60**, № 3, 252—258 (англ.)

В октябре 1956 г. найден новый образец метеорита Admire палласита, состоящего из сетки никелистого железа, в которую включены зерна оливина. Уд. вес в-ва укладывается в пределы 3,95—4,20. Метеорит Admire найден впервые в 1881 г. С новой находкой вес всех найденных образцов составляет ~139 *кг*. Метеорит отличается большим содержанием Cl в форме $(Fe, Ni)Cl_2$ — лавренсита, хотя Меррилл дает содержание лавренсита 0,05% (Merrill G. P. Proc. U. S. Nat. Mus. 1902, **24**, № 1273, 907—913). По данным спектрального анализа металлич.-магнитная часть содержит Fe, Ni в основном составе и следы Co, Cr, Mg, Si, Al и Ca; немагнитная часть — Mg, Fe, Ni и в убывающем кол-ве Si, Co, Ca, Mn, K и Cu. В ноябре 1956 г. около Корнинг, графство Немаха, найден камень весом ~28 *кг*. Подразумевалось его метеоритное происхождение в связи с наблюдавшимся падением метеорита (болидом), но найденный образец оказался не космич. происхождения. Спектральным анализом не обнаружены в нем Ni, Co и Cr. В основных кол-вах присутствуют Fe, Si, Al, Ca и следы Mg, B, V, Ca и Mn. М. Дьяконова

49843. **К заметкам В. И. Красовского относительно озоновой и кислородной гипотез излучения OH. Бейтс, Моисевич** (On the remarks of V. I. Krassovsky regarding the O_3 and O_2 hypotheses of the OH airglow. Bates D. R., Moiseiwitsch B. L.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1957, **11**, № 1, 68—70 (англ.) См. РЖХим, 1957, 68599.

49844. **Водород в [спектрах] полярных сияний. Гартлейн, Спрейг** (Hydrogen in Auroras. Gartlein C. W., Sprague G.), J. Geophys. Res., 1957, **62**, № 4, 521—526 (англ.)

Исследуются спектрограммы полярных сияний, полученные в Итаке (штат Нью-Йорк) и в Арнприоре (штат

Онтарио), содержащие водородные линии. По смещению Допплера определяется скорость поступающих в атмосферу протонов и их кол-во. По-видимому, проникновение протонов в атмосферу возможно до высоты 115 *км*. Интенсивность линии Hα определяют тремя способами: 1) сравнением с известной интенсивностью кислородного излучения 5577 A светимости ночного неба; 2) исследованием свойств фотоэмульсии; 3) вычислением исходя из полной интенсивности излучения полярных сияний. Указанные методы дают результаты, которые по порядку величин согласуются между собой. Поток Hα составляет $\sim 10^{-4}$ *эрг/см² стерад сек*$^{-1}$.
Л. Терентьева

49845. **Повышение температуры атмосферы в связи с увеличением содержания двуокиси углерода за последние 50 лет. Циммершид** (El aumento de temperatura de los ultimos 50 anos en relacion con el aumento del anhidrido carbonico (CO_2) de la atmosfera. Zimmerschied W.), Bol. inform. cient. nac., 1957, 9, № 82, 89—106 (исп.)

49846. **Центр по изучению минералогии и петрографии Западных Альп. Фенольо** (Centro di studio per la mineralogia e la petrografia delle Alpi occidentali. Attivita svolta durante gli anni 1955—1956. Fenoglio Massimo), Ricerca scient., 1957, 27, № 11, 3261—3264 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Краткий хроникальный обзор за период 1955—1956 гг. Указано на развитие нового — минералого-геохим. направления в этой области. Г. Воробьев

49847. **Геохимия редких и рассеянных элементов и направление их поисков. Мын Сянь-минь**, Дичжи юэкань, 1958, № 1, 19—23 (кит.)

49848. **Теория и практика металлометрических съемок. Соловов А. П.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 116—135

49849. **Методика и результаты металлометрических работ в Казахстане. Миллер С. Д.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 135—146

49850. **Опыт геохимических поисков на крайнем северо-востоке СССР. Сафронов Н. И.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 236—241

49851. **Опыт применения геохимических методов поисков в системе Главзападгеологии МГ и ОН. Фосс Г. В.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 234—236

49852. **О возможности использования микроорганизмов при поисках рудных месторождений. Славнина Г. П.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 302—305

49853. **Геоботанические методы поисков рудных месторождений. Викторов С. В.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 300—302

49854. **Лавозерский и Хибинский массивы — редкометальная биогеохимическая провинция. Дудыкина А. С., Семенов Е. И.**, Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 35—37

Приведены результаты спектрального определения Zr, Sr, Nb, Be, Ti и TR в почвах (П) и растениях (Р) района названных массивов нефелиновых сиенитов, обогащенных минералами этих элементов. Установлено, что Р и П резко обогащены этими элементами, причем П настолько сильно, что при больших площадях развития они могут представлять промышленный интерес. Тем не менее эндемичность флоры и фауны не установлена. Отмеченные аномалии объясняются тем, что элементы входят в состав минералов, нестабильных в поверхностных условиях (эвдиалит, мурманит, эпидидимит, ринколит и др.). Попутные исследования показывают, что на щел. массивах мариупольского (Украина) и вишневогорского (Урал) типов с устойчивыми редкометальными минералами (циркон, пирохлор, ильменит и др.) П и Р не обогащены редкими элементами. Sr, содержание которого в золе растений достигает 6,2%, является, очевидно, элементом физиологич. питания. Роль других элементов в жизни растений не известна. В биогенном материале установлено отсутствие ряда элементов, не характерных для пород этого района: Cr, Co, Ni, Sc, W, Ge, As, Te, Sb, In, Bi, Mo, Cd, Ag. Г. Волков

49855. **Изучение угольного ангидрида (CO_2) в период геофизического года с точки зрения метеорологии, биологии и океанографии. Ди-Капуа** (El estudio del anhidrido carbonico (CO_2) bajo el punto de vista meteorologico, oceanografico y biologico en el año geofisico. Di Capua Alberto), Bol. inform. cient. nac., 1957, 9, № 82, 50—61 (исп.)

49856. **Метеоритная и земная распространенность олова. Ониси, Санделл** (Meteoritic and terrestrial abundance of tin. Onishi Hiroshi, Sandell E. B.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 262—270 (англ.)

Величины содержания Sn, определенные с помощью колориметрич. и фотометрич. с дитиолом методов (в 10^{-4}%): в 19 обр. изверженных пород США, Канады, Японии и Китая 0,05—4, глинистом сланце из Сев. Америки 3—11 (в зависимости от обработки образца), 8 обр. хондритов 0,4—6, 19 обр. железных метеоритов до 7,10, среднее 2,3. На основании эксперим. и литературных данных получены следующие средние значения содержания Sn (в 10^{-4}%): хондриты 1, металлич. фаза хондритов 5, железные метеориты ~ 2, ультраосновные породы $\sim 0,5$, основные $\sim 1,5$, гранитные ~ 3. Содержание Sn в верхних слоях литосферы оценено в $2 \pm 1 \cdot 10^{-4}$%. Р. Хмельницкий

49857. **Бороносность продуктивной толщи Апшеронского полуострова. Тамразян Г. П.**, Геол. нефти, 1957, № 12, 24—28

По данным хим. состава вод продуктивной толщи (ПТ) Сураханского месторождения среднее содержание B в них возрастает со стратиграфич. глубиной при одновременном уменьшении общей минерализации вод. Отмечено сходное с B увеличение конц-ии HCO_3^- и особенно CO_3^{2-} с глубиной. Приводится содержание B (в *мг/л* B_2O_3) в поверхностных водах: реки $n \cdot 10^{-2}$, Атлантический океан 15; Каспийское море 5, и в водах нефтяных месторождений: Сызрань 78 (карбон, верейский горизонт), Ишимбай до 750 (пермь), Эмба 2—14 (пермь-триас, юра), Дагестан 250—370 (миоцен-палеоген), Грузия 82 (плиоцен), Челекен 42—72 (средний плиоцен, красноцветная толща), Сахалин 2 (неоген), Новогрозненский р-н 7—37 (миоцен от I до XX пласта) и 319 (XXIII пласт), Апшеронский п-ов 4—470 (верхний отдел ПТ) и 250—750 (нижний отдел ПТ, средний плиоцен). Кол-во B_2O_3 в водах ПТ Апшеронского п-ова ориентировочно достигает сотен *мг/л*. Отмечена повышенная бороносность вод некоторых грязевых вулканов Кобыстана. Содержание B связано с литологич. составом вмещающих пород. Глинистые породы содержат больше B_2O_3 (8 *мг/кг* в алевролитоглинистых образцах) и основного боросодержащего минерала ПТ — турмалина, чем песчаные породы (3 *мг/кг*). Л. Матвеева

49858. **Добыча урана на плато Колорадо. Вейс** (Uraanontginning op het plateau van Colorado. Wijs H. J. de), Ingenieur (Nederl.), 1958, 70, № 3, M1—M4 (гол.; рез. англ.)

Обзорная статья о геологич. строении региона, генезисе руд, запасах и способах разработки. Приведены

цифры добычи на 1956 и 1957 гг. по отдельным странам и на 1956 г. в пределах США. Г. Воробьев

49859. **Изохроны свинца для пород и возраст земной коры. Баранов В. И.,** Геохимия, 1957, № 7, 638—639 (рез. англ.)

На основании новых данных по изотопному составу Pb ряда горных пород Алтая и Казахстана (РЖХим, 1958, 721) с помощью изохроны 206/204-*f*(207/204) можно уточнить возраст участка земной коры, который равен $\sim 4 \cdot 10^9$ лет. Выпадения точки, соответствующей значению изотопного состава Pb железного метеорита Каньон Дьябло, из изохроны, проведенной только по породам, приводит к выводу, что состав Pb железного метеорита не является тождественным с составом «первичного» Pb горных пород. Р. Хмельницкий

49860. **К вопросу о геохимической значимости определения возраста галенитов изотопическим свинцовым методом. Шоу** (Comments on the geochemical implications of lead-isotope dating of galena deposits. Shaw Denis M.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 5, 570—573 (англ.)

Дискуссионная статья. Р. Хмельницкий

49861. **Исследование генетических соотношений изотопного состава водорода (H/D) в материалах органического и неорганического происхождения. Гринберг, Петриковская** (Дослідження генетичних співвідношень ізотопного складу водню (H/D) в мінералах органічного і неорганічного походження. Грінберг І. В., Петриківська М. Є.), Геологічний ж., 1957, **17**, № 4, 64—69 (укр.)

Соотношение H/D определялось по превышению уд. веса воды сжигания (окисление испытуемых органич. в-в кислородом воздуха) или воды минералов, полученной дистилляцией, по отношению к уд. весу стандартной воды (воды Львовского водопровода). Подготовка воды для определения ее плотности проводилась по спец. методике. Соотношение H/D в стандартной воде принято по И. Ингерсону равным 6700. Используя повышение уд. веса полученных вод, вычислено соотношение в них H/D, которое найдено равным: в четырех образцах нефти 3895—4351, метановом газе 3764, минерале кертисите 4437, касторовом масле 4135, торфе 5114, ювенильной воде кварца 4295, карналите 6000. Обогащение органич. в-ва и древних вод дейтерием объясняется различной лабильностью водорода, что зависит от состава функциональных групп органич. в-ва, в состав которых входит H. В циклич. органич. в-вах, где H связан с C, он практически не замещается на D. А. Малахов

49862. **Прочность связей в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ некоторых минералов. Санд, Рой, Осборн** (Stability relations of some minerals in the $Na_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ system. Sand L. B., Roy Rustum, Osborn E. F.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 4, 464 (англ.)

Напечатана таблица, пропущенная в статье, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, 32052). И. Задорожный

49863. **Ревизия некоторых природных фосфатов меди. Соторник** (Revise některých přírodních fosforečnanů mědi. Sotorník Vladimír), Rozpr. ČSAV, Řada MPV, 1957, **67**, № 5, 1—66 (чешск.; рез. русск., англ.)

Произведены эксперим. исследования с привлечением всего доступного литературного материала следующих образцов из минералогич. коллекций: фосфорно-медной руды (псевдомалахит), оливкового малахита (Olivenmalachit = либетенит), псевдомалахита, луннита (люннит), либетенита, фосфорокальцита (псевдомалахит), празина (празинхальцит = псевдомалахит), вилита, asphérèse, ypoléime (псевдомалахит), тромболита, медного диаспора (Kupferdiaspor = псевдомалахит), дигидрита (псевдомалахит), тагилита, фосфохальцита (фосфорохальцит = псевдомалахит), псевдолибетенита (либетенит), «минерала Лунна» (луннит, люннит), корнетита и чиноита. По данным 66 хим. анализов (59 из литературы и 7 новых) основной состав минералов колеблется в пределах (в %): P_2O_5 9,26—31,24, CuO 61,87—80,91, H_2O 3,76—17,34; из других компонентов обнаружены SiO_2 0,08—3,01 (13 образцов), FeO 0,19—1,77 (7 образцов), Fe_2O_3 0,03—2,11 (9 образцов), As_2O_3 следы — 2,42 (12 образцов), а также Al_2O_3, Ca, Mg, Mn, CO_2, V_2O_3 (7,34% в фосфорохальците). Спектральный анализ 11 образцов фосфорокальцита, луннита, псевдомалахита, либетенита и тагилита обнаружил во всех случаях P, Cu, Mg, As, Ca, Fe, Al и Si, в двух случаях V, в одном случае Mn. Для этих же образцов получены термич. кривые. Автор считает, что все перечисленные минералы, за исключением либетенита и корнетита, следует объединить в один минер. вид, причем из двух заслуживающих приоритета названий — псевдомалахит (Гаусманн, 1813 г.) и фосфорохальцит (Глоккер, 1831 г.) — можно оставить только второе как более рациональное. Библ. 72 назв. Г. Воробьев

49864. **Определение свободного кристаллического кремнезема комбинированным химико-петрографическим и рентгенографическим методами. Оччелла** (La determinazione della silice libera cristallina con metodi combinati chimico-petrografico-debyegrafici. Occella Enea), Med. lavoro, 1957, **48**, № 11, 597—603 (итал.; рез. англ., нем.)

Изложена методика, проверенная на 5000 анализах в течение 6 лет. Р. Хмельницкий

49865. **Методы определения свободного кристаллического кремнезема. Оччелла, Цурло, Фриджерио** (Metodiche di analisi della silice libera cristallina. Occella Enea, Zurlo Nicola, Frigerio Giovanni), Med. lavoro, 1957, **48**, № 11, 604—612 (итал.; рез. англ., нем.)

Изложены методики колич. определения, включающие предварительное и колич. минералогич. исследования, хим. и рентгенографич. анализы. Обсуждаются области применения, точность и быстрота анализов. Р. Хмельницкий

49866. **Поиски радиоактивных минералов. Авторадиография радиоактивных минералов в Гренландии. Бухвалль** (Efterforskning av radioktive mineraler. Autoradiografi af radioaktive mineraler fra Grønland. Buchwald V. F.), Ingeniøren, 1958, **67**, № 4, 133—137 (датск.)

Популярная статья. Г. Воробьев

49867. **Новый водный борат кальция — фроловит. Петрова Е. С.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 5, 622—625

В известняках среднего девона на Ново-Фроловском метасоматич. Cu месторождении (Сев. Урал) обнаружен новый минерал, названный по месту нахождения — фроловитом. Он встречается вместе с кальциборитом, кальцитом, гранатом, магнетитом и другими минералами. Образует тонкие прожилки и неправильные скопления, замещая кальциборит, и развивается в результате разложения последнего. Цвет белый с сероватым оттенком, блеск матовый, в тонких осколках полупрозрачный. Хрупкий. Твердость 3,5, уд. в. 2,14. В воде нерастворим; В к-тах хорошо растворяется при подогревании. В УФ-лучах люминесцирует фиолетовым цветом. В шлифах под микроскопом бесцветный, с низким рельефом и слабой шагреневой поверхностью. Спайность отсутствует. Погасание агрегатное, местами волнистое. Двухосный, (+); $2V \sim 75°$; N_g 1,586, N_p 1,572. Термич. анализ показал, что при 190° происходит отделение кристаллизационной воды, при $> 950°$ — плавится. По данным рентгенографич.

анализа не сходен ни с какими другими минералами группы водн. боратов. Хим. состав (в %): SiO_2 0,57; B_2O_3 34,20; Fe_2O_3 0,10; MgO 0,7; CaO 28,70; H_2O 32,96; SO_3 1,78; сумма 99,03; ф-ла $CaB_2O_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$. Спектральным анализом обнаружены (в %): ~1 Al, ~0,1 — Fe, As, Zn, Sr, ~0,01 — Mn, Ti, Nb, Cu, P, V, Yb.

Г. Волков

49868. Бирунит — новый минерал из группы таумасита. **Бадалов С. Т., Голованов И. М.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 12, 17—21 (рез. узб.)

В полиметаллич. месторождениях Алмалыкского рудного поля по зальбандам прожилков таумасита обнаружены белые волокнистые корки (до 2—3 *мм*) неизвестного минерала. Блеск матовый, спайность совершенная. Твердость 2, уд. в. 2,36. Сингония ромбическая (?). Оптич. свойства: двуосный, (+); N_g 1,531, N_p 1,527, двупреломление 0,004, удлинение $c = N_g$. Под действием 10%-ной HCl растворяется медленнее таумасита, почти без осадка, но с быстрым последующим выпадением из р-ра геля кремнезема. Произведены хим. анализы нового минерала и таумасита (для сравнения), в %: CaO 41,46; 27,00; MgO 0,61; 0,43; SiO_2 26,70; 9,76; CO_2 15,51; 7,20; SO_3 3,33; 12,93; H_2O 12,17; 43,00; сумма 99,78; 100,32. Вычисленные ф-лы соответственно: $8{,}5\,CaSiO_3 \cdot 8{,}5\,CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15\,H_2O$ и $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15\,H_2O$. Небольшой избыток кремнезема с 0,86% H_2O пересчитан на опал, который был обнаружен под микроскопом в виде тончайшей вкрапленности. На кривой нагревания минерала отмечается 3 резко выраженных эффекта: 1) эндотермич. при 120—200° (удаление 12% H_2O), 2) эндотермич. при 550—720° с максимумом при 650° (диссоциация карбоната Ca с удалением 15% CO_2) и 3) экзотермич. при 770—870° с максимумом при 830° (кристаллизация образовавшегося аморфного в-ва). Отмеченные изменения подтверждены кривой обезвоживания. Получена оригинальная рентгенограмма. Минерал образуется при выщелачивании таумасита вследствие того, что его сульфатная часть более растворима, по сравнению с карбонатом и силикатом Ca; попутно образуются гипс и кальцит. Новый минерал назван бирунитом в честь великого средневекового ученого Узбекистана Абу-р-Райхана ал-Бируни.

Г. Воробьев

49869. Новые водные силикаты бериллия — гельбертрандит и сферобертрандит. **Семенов Е. И.,** Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 64—69

В пегматитах Ловозерского массива нефелиновых сиенитов на Кольском п-ве обнаружены 2 новых минерала из группы бертрандита, названные по составу и свойствам гельбертрандитом (I) и сферобертрандитом (II). В пегматитах горы Карнасурт I образует в массе белого волокнистого бериллита неправильной формы выделения размером до 5 *мм*. По внешнему виду напоминает стекло, излом раковистый, блеск стеклянный, окраска бледно-фиолетовая, при длительном солнечном освещении переходящая в желтовато-белую (становится непрозрачным). Твердость ~4, уд. в. 2,176. Под микроскопом оптически изотропный, с ультратонкой сферолитовой структурой (от частичной рекристаллизации минерала при его нагревании в процессе изготовления шлифа). Средний показатель преломления $N = 1{,}525$ (пределы колебаний 1,511—1,530). Дебаеграмма отличается небольшим числом размытых (диффузных) линий, по положению не отличающихся от бертрандита. Кривая динамич. потери веса показывает постепенное удаление воды при 40—700°. Минерал легко разлагается в HCl. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 38,70, Al_2O_3 1,20, BeO 34,16, CaO 1,93, $Na_2O + K_2O$ 0,33, $H_2O^{+110°}$ 15,62, $H_2O^{-110°}$ 8,17, сумма 100,11. Спектральный анализ дополнительно открыл слабые линии Mn, Pb, Zn, Mg, Cu и Ba. Таким образом, I является колл. аналогом бертрандита с приблизительной ф-лой $Be_4(Si_2O_7)(OH_2) \cdot nH_2O$ (n в данном случае равно 3). Он образуется при эпитермальном изменении эпидидимита, вместе с бериллитом. Найден также в пегматитах горы Маннепахк с другим продуктом изменения эпидидимита — II. В пегматитах горы Маннепахк (Ловозеро) II образует сферолиты диам. до 2 *мм* в пустотах друз эпидидимита; иногда сферолиты срастаются в гирлянды длиной до 1 *см*. Цвет желтый (иногда бесцветный). Блеск стеклянный. Твердость 5, уд. в. 2,5. Оптически двуосный, (—); $2V = 70°$; N_g 1,612, N_p 1,595, $c = N_m$. Окрашенные разности слабо плеохроируют от желтоватого (по N_g) до бесцветного (по N_g); адсорбция $N_p > N_g$. Кривая динамич. потери веса фиксирует удаление воды в узком интервале 600—800°. Получена оригинальная дебаеграмма. Хим. состав (в %): SiO_2 41,03, Al_2O_3, 1,40, Fe_2O_3 0,07, BeO 45,20, $H_2O^{+110°}$ 11,70, $H_2O^{-110°}$ 0,30, сумма 99,70. Спектральный анализ дополнительно показал слабые линии Na, Ca и Ba. Ф-ла $Be(Si_2O_7)(OH)_4$. Встречен также и в других районах Ловозера и Хибин, где он является продуктом сравнительно высокотемпературной переработки эпидидимида, иногда в виде псевдоморфоз по чкаловиту. На поверхности вероятно переходит в бериллит.

Г. Воробьев

49870 — Трикальсилит — новый минерал. **Сахама, Смит** (Tri-kalsilite, an new mineral. Sahama Th. G., Smith J. V.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 3-4, 286 (англ.)

В кальсилито-нефелиновом микропертите лавовых образований в Кабфуму (Сев. Киву, Бельгийское Конго) встречены параллельные сростки трикальсилита $(Na, K)AlSiO_4$ (новый компонент системы нефелин — кальсилит) с нефелином. После нагревания в течение 2 час. при т-ре 1000° образцы содержат только один трикальсилит. Новый минерал кристаллизуется в гексагон. сингонии с a_0 15,4, c_0 8,6 A; пространственная группа предположительно $P6_3$. Подобно *d*-кальсилиту (a_0 5,15 A), нефелину (a_0 10 A) и тетракальсилиту (a_0 20 A), в геометрич. отношении он аналогичен высокотемпературному тридимиту (a_0 5,0 A).

Г. Воробьев

49871. Бидалотит. **Рамо-Рао, Рамо-Рао** (Bidalotite. Rama Rao B., Rama Rao L.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 319 (англ.)

Бидалотит, описанный авторами в качестве ромбич. пироксена (Proc. Indian Acad. Sci., 1937, 5 (6), 290—296), Раббит рассматривал как близкий к антофиллиту минерал из группы амфиболов (Rabbitt J. C., Amer. Mineralogist, 1948, 33, 304—305). При повторном микроскопич. исследовании шлифов авторы обнаружили присутствие редких зерен амфиболов с ромбич. спайностью, с преобладающими зернами пироксенов (прямые углы спайности). Установлено, что бидалотит во многом отличается от антофиллита и, по-видимому, существует постепенный ряд перехода от ромбич. амфибола (антофиллита) к ромбич. пироксену (бидалотиту). Для окончательного решения этого вопроса необходимо применение рентгеноструктурного анализа.

Ю. Балашов

49872. Распределение некоторых микроэлементов в гранитах (в связи с геохимическими поисками). **Едваб** (Verteilung einiger Spurenelemente in Graniten — Anwendung zur geochemischen Prospektion. Jedwab Jaques), Freiberger Forschungsh., 1957, C, № 31, 7—10 (нем.)

Проведено 3 самостоятельных исследования с целью выяснения генезиса гранитов, предсказания рудоносности и поисков оруденелых зон в пределах одного массива. 1) В трех очень различных типах гранитов

из Французского Центрального массива — Эглетон, Мемак и Иссель (геологич. описание см. Rondot J., Rev. sc. nat. d'Auvergne, 1949, 16, № 3-4, 65—70) — определено содержание некоторых элементов (в %, соответственно): Li $1{,}65 \cdot 10^{-2}$, $5{,}4 \cdot 10^{-2}$, $1{,}2 \cdot 10^{-1}$, Ni $3{,}8 \cdot 10^{-3}$, $2{,}1 \cdot 10^{-3}$, $2{,}3 \cdot 10^{-3}$; Sn $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $3{,}3 \cdot 10^{-3}$, $3{,}3 \cdot 10^{-3}$. 2) По данным 82 анализов (в статье не приводятся) среднее содержание Li и Sn в биотитах из варисцийских гранитов составляет (в %): Шварцвальд (неоловоносные граниты) (10 анализов) $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, $6{,}6 \cdot 10^{-3}$—, Корнуэлл (13 анализов) $9{,}2 \cdot 10^{-2}$, $1{,}26 \cdot 10^{-2}$. Центральный Французский массив (59 анализов) $7{,}67 \cdot 10^{-2}$, $2{,}8 \cdot 10^{-2}$. 3) Двуслюдяной гранит Бессин — Шантлуб (в составе Центрального Французского массива) характеризуется наличием Be-оруденения, очень неравномерного и полностью отсутствующего в юго-восточных апофизах. Среднее содержание Be (анализы не приводятся) в %: в биотите из неоруденелой зоны (17 анализов) $3{,}38 \cdot 10^{-3}$, оруденелой зоны (16 анализов) $1{,}25 \cdot 10^{-3}$; полевом шпате из неоруденелой зоны (19 анализов) $1{,}45 \cdot 10^{-3}$, из оруденелой зоны (16 анализов) $4{,}2 \cdot 10^{-3}$. Биотит соответственно содержит $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ и $9{,}7 \cdot 10^{-2}$% Li. Г. Воробьев

49873. **К изучению вейльбургитов в долине р. Лан [бассейн Рейна].** Леман (Exkursion zum Studium des Weilburgits im Lahngebiet. Lehmann E.), Fortsch. Mineral., 1957, 35, № 1, 89—108 (нем.)

Приведены данные по геологии и петрохим. особенностям (12 хим. анализов) вейльбургитов. Рассмотрены вопросы генезиса и взаимоотношения этих пород с диабазами, кератофирами и спилитами. Г. Воробьев

49874. **Гранит Гола (графство Донегол) [Ирландия] и его региональное положение. Уиттен** (The Gola granite (Co. Donegal) and its regional sitting. Whitten Eric Harold Timothy. Proc. Roy. Irish Acad., 1957, B58, № 12, pp. 245—292, ill.) (англ.)

Крайняя с.-з. часть Донегола сложена разнообразными гранитоидами. Детальные количественно-минералогич. анализы показывают в них очень высокое содержание кварца и микроклинового микропертита. По составу намечаются постепенные переходы от гранита к гранодиориту. Исследования текстурных и структурных особенностей, петротектоники и контактовых взаимоотношений приводят автора к заключению, что граниты Гола образовались за счет перекристаллизации и метаморфизма пара-автохтонных гранодиоритов, возникших в более ранние стадии гранитной серии. Эти гранитные породы заполняют пробел в Донеголской гранитной серии Рида на промежутке между автохтонными мигматитами Торр и грейзенизированным кольцевым комплексом Россеса. В. Кудряшова

49875. **О тефритах горы Вультуре (Лукания) [Италия].** Амендоладжине (Sulle tefriti del M. Vulture (Lucania). Amendolagine Maria G.), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 45—69 (итал.)

Исследовано 5 типичных образцов тефрита гаюинового и лейцито-гаюинового, отличающихся только содержанием лейцита,— из потухшего четвертичного вулкана. Пределы хим. состава (в %): SiO_2 41,88—48,40, Al_2O_3 17,71—20,41, Fe_2O_3 2,80—6,78, FeO 2,85—3,88, MnO 0,19—0,28, MgO 2,19—5,27, CaO 8,15—13,17, Na_2O 2,71—4,58, K_2O 2,11—3,88, TiO_2 1,39—2,07, P_2O_5 1,44—2,20, SO_3 0,67—1,07, CO_2 0,11—0,22, H_2O- 0,13—0,48, H_2O+ 0,47—1,49. Модальный состав (в об.%): пироксен 13,1—48,8, плагиоклаз 15,6—25,5, гаюин 8,8—16,6, лейцит 12,7—24,5, магнетит и апатит 3,7—8,3, биотит и стекло 3,7—5,7, амфибол 1,1—11,4. Отсутствие вызывает предположение, что Ti связан с окислами Fe. По магматич. классификации Ниггли 4 образца относятся к группе тералито-габброидных магм, а 5-й склоняется к рувилитовому типу эссекситдиоритовой группы. Н. Халатова

49876. **Структурный контроль хромитовой минерализации в ультраосновных породах Наусахи, района Кеонджхар, штат Орисса (Индия). Чакраборти** (Structural control of chromite mineralisation in the ultrabasic rocks of Nausahi, Keonjhar district. Orissa. Chakraborty Kanai La), Sci. and Culture, 1957, 23, № 5, 252—253 (англ.)

Приведены факты, свидетельствующие, что хромитовые жилы в тремолито-тальковых и тальково-серпентинитовых сланцах не несут следов давления или разрушения после своего образования; не устанавливается также никаких межминерализационных подвижек. Жилы, вероятно, внедрялись в жидком состоянии и кристаллизовались in situ с образованием твердых р-ров пластинчатого ильменита в хромите. В. К.

49877. **О кератофиро-спилитовой формации докембрия Приднепровья. Шендерова А. Г.,** Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21 48—55

Описаны спилиты, кислые эффузивные породы и туфогенные породы. Приведено 4 хим. анализа метаморфизованного диабаза, метаморфизованного диабазового порфирита, кератофира и кварцевого кератофира. Устанавливается последовательность образования отдельных типов пород. Г. Воробьев

49878. **Муллит и кордиерит в ксенолитах песчаника в базальтах Зейско-Буреинской депрессии. Петров В. П., Финько В. И.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 11—22

Изучена петрография контактового взаимодействия базальта с ксенолитом песчаника. В результате этого процесса произошло расплавление и остеклование значительной части ксенолита, с новообразованиями муллита за счет полевого шпата, кристобалита, а тридимита — за счет кварца. Произведены минералогич. (в шлифах), рентгенографич. и хим. анализы ксенолита. Г. Воробьев

49879. **Хромит и дунит Буш-Велдского комплекса. Ломбард** (Chromite and dunite of the Bushveld complex. Lombaard B. V.), Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1956, 59, 59—74. Discuss. 75—76 (англ.)

Дунитовая трубка Онвервахт имеет зональное строение. Краевые части ее сложены главным образом зональным хризолитом среднего состава (Fa_{25}), а в верлитовых разностях присутствует также клинопироксен. Центральные части трубки («ядра») представлены гортонолитовым дунитом, в состав которого входит оливин от гиалосидерита Fa_{44} до гортонолита Fa_{55}. Хромит в хризолитовом дуните наблюдается в виде отдельных скоплений и рассеянных кристаллов, включенных в кристаллы хризолита. Средний состав этого хромита по двум анализам (в %): Cr_2O_3 42,30, FeO 33,48, MgO 6,16. С гортонолитовым дунитом связаны зерна платиносодержащего хромита, состав которого (в %): Cr_2O_3 30,39, FeO 49,71, MgO 0,98. Хромит из гортонолитового дунита сильно магнитен. Автор отвергает предположение, что Pt-содержащий хромит имеет ксенолитовое происхождение. Он относит обе разности хромита к продуктам нормальной кристаллизации двух фракций дунитовой магмы. В этом отношении хромито-дунитовые ассоциации аналогичны взаимоотношениям слоистых магматич. пород, и состав хромита тесно связан с составом силикатов. В отличие от этих разностей хромит из никеленосной трубки Влакфонтейн имеет (в %): Cr_2O_3 44,27, FeO 25,30, MgO 8,67 и, вероятно, является ксенолитового происхождения. В. Кудряшова

49880. **Гентгельвин из щелочных пегматитов. Еськова Е. М.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 481—483

В пегматитах Ловозерского щел. массива (Кольский п-в) обнаружены неправильной формы выделения, до 1 × 0,5 *см*, гентгельвина — одного из членов изоморфного треугольника Mn — Fe — Zn с радикалом $(BeSiO_4)_6 \cdot S_2$. Окраска варьирует в больших пределах: от бесцветной через голубовато-зеленую до изумрудно-зеленой. Хим. состав образцов с уд. в. 3,55 (в %): SiO_2 27,35, BeO 12,00, ZnO 40,00, MnO 10,21, Fe_2O_3 6,70 (в пересчете на FeO 6,03), S 5,74, сумма (с поправкой па S = O) 99,13. Спектральный анализ дополнительно обнаружил средние линии Mg, слабые линии Al, Ca и Co, следы Sn и ничтожные следы Ti. Определены кристаллооптич. свойства и проведены простейшие хим. испытания. Гентгельвин образуется в щел. пегматитах линии скрещения в том случае, когда пегматитовый расплав проникает по трещинам в ксенолиты авгитовых порфиритов и частично ассимилирует их. Таким образом, вместе с типичными минералами пегматитов — эвдиалитом, ломоносовитом, мурманитом, лампрофиллитом — образуются такие не совсем обычные минералы, как циркон, ильменит, апатит, гентгельвин. Г. Воробьев

49881. Об авгите из андезитов горы Сарымсаглы (Кельбаджарский район). Мамедов А. И. Махмудов С. А., Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 10, 1075—1081 (рез. азерб.)

Гора Сарымсаглы представляет собой один из экструзивных куполов третичных андезитов и трахилипаритов в высокогорном районе центральной части Малого Кавказа. Купола окружены потоками четвертичных базальтов. Исследованный андезит состоит из стекла с вкрапленниками плагиоклаза (№ 45—50), пироксена, магнетита и биотита. Хим. состав породы и пироксена соответственно (в %): SiO_2 50,97; 46,83; TiO_2 0,70; 0,25; Al_2O_3 21,39; 10,41; Fe_2O_3 5,49; 5,88; EeO 1,09; 3,45; MnO —; 0,09; MgO 4,32; 11,61; CaO 8,57; 19,42; Na_2O 2,53; 0,79; K_2O 1,55; 0,24; H_2O 3,04; 0,67; сумма 99,65; 99,64; кристаллохим. ф-ла минерала: $(Ca_{0,774}Na_{0,038} \cdot K_{0,013})_{0,845} \cdot (Mg_{0,644}Al_{0,210}Fe^{3+}_{0,165}Fe^{2+}_{0,107}Mn_{0,002})_{1,128} \cdot (Si_{1,743}Ti_{0,007}Al_{0,250})_2 \cdot O_{6,027}$. Спектральный анализ дополнительно открыл (в %): Sr 0,1—0,3; Ni и V 0,04—0,06; Cr 0,01—0,03; Cu и Co 0,004—0,006; Ba, Ga и Sc не обнаружены. Произведены кристаллооптич. измерения и получена рентгенограмма. Устанавливается непосредственная связь между соотношением полуторных окислов и щел. земель и оптич. свойствами минерала. Г. Воробьев

49882. Тридимит из ксенолита осадочной породы в базальтах горы Богучан. Петров В. П., Финько В. И., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 21—28

Хорошо образованные кристаллич. зерна тридимита обнаружены в перекристаллизованном ксенолите глинистой породы, включенной в базальт. Модальный состав ксенолита (в %): полевой шпат 40, тридимит 36, хлорит 12, муллит 8,5, пирит 3, рутил 0,5 (приведены результаты хим. анализа ксенолита). По-видимому, кристаллизация тридимита происходила ниже т-ры его устойчивости в сухих синтетич. расплавах после такого низкотемпературного минерала, как хлорит. Г. В.

49883. Уранноторит из района Форест-Хом, графство Сан-Бернардино, Калифорния. Хьюэтт, Стоун (Uranothorite near Forest Home San Bernardino County, California. Hewett D. F., Stone Jerome), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 1-2, 104—107 (англ.)

В серых гранитогнейсах прослеживаются красновато-коричневые полевошпатовые тела, внешне похожие на пегматиты. Полевой шпат представлен преимущественно микроклином, в меньших кол-вах присутствуют ортоклаз и микропертит, в еще меньших — Na-плагиоклаз. Другие минералы (вкрапленные в полевом шпате): биотит, магнетит, ильменит, ортит, ураноторит и циркон. Результаты спектральных анализов (в %): ортит — Si > 10, Fe и Ce 5—10, La, Nd, Al и Ca 1—5, Pr и Th 0,5—1,0, Mn и Y 0,1—0,5; ураноторит — Si и Th > 10, U 5—10, Al, Fe и Pb 1—5. Кратко описаны главные отличительные признаки названных минералов. Г. Воробьев

49884. Определение Mo и Re в индийском колумбите. Сен (Estimation of Mo and Re in Indian columbite. Sen Sujata), Sci. and Culture, 1957, 23, № 6, 318—319 (англ.)

Кратко описана методика спектрофотометрич. и качеств. спектрального анализа колумбита из Джандха. Содержание Mo $1,1 \cdot 10^{-4}$%, Re $2,57 \cdot 10^{-5}$%. Отношение Mo : Re ≈ 4. Р. Хмельницкий

49885. Жилы с урановой смоляной рудой в районе Сентрал-Сити, Колорадо. Вандерпул (Pitchblende-bearing veins, Central City District, Colorado. Vanderpool John S.), Econ Geol., 1957, 52, № 6, 713 (англ.)

Краткие дополнения и замечания к статье, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, 35753). Г. Воробьев

49886. Включения никелевых минералов в кварце Южного Урала. Андрющенко Г. Н., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 5—10

Кратко описаны с приведением рентгенограмм и частных хим. и спектральных анализов герсдорфит (в % — Ni 31,5, As 44, S 17,83, сумма 93,33; примеси Co, Cu и Sb) и виоларит (32,1% Ni, сильные линии Co и Fe), а также миллерит (анализов нет). Предполагается, что появление этих минералов связано с переработкой гидротермальными р-рами ультраосновных пород. Г. Воробьев

49887. Описание медной минерализации в горах Хигиш (область Арад). Джушкэ (Observații asupra mineralizațiilor cuprifere din masivul Highiș (Reg. Arad.). Giuşcă Dan), An. Univ. «C. J. Parhon». Ser. stiinț. natur., 1957, № 16, 161—166 (рум.; рез. русск., франц.)

В метаморфизованных туфах, входящих в состав комплекса метабазальтов и метадолеритов, прослеживаются кварцевые жилы с пиритом и халькопиритом; в меньших кол-вах присутствуют апатит, глаукодот, кобальтин, висмут самородный, галенит, теннантит и кубанит. Оруденение генетически связывается с интрузией метагаббро (офиолитовый комплекс). Приведены микрофотографии шлифов и аншлифов. Г. Воробьев

49888. Проблема оловоносности кварцево-серицитовых сланцев с хлоритом в районе Герчин-Пшечницы. Константинович (Problem cynonośności łupków kwarcowo-serycytowych z chlorytem w rejonie Gierczyna-Przecznicy. Konstantynowicz Erast), Rudy i metale niezel., 1957, 2, № 3, 69—76 (польск.)

В Польше отсутствуют богатые залежи Sn-руд, но имеются предпосылки к отысканию небольших скоплений, в частности, в весьма перспективном р-не Герчин-Пшечница. Sn обнаружен в серии кварцево-серицитовых сланцев, содержащих хлорит и гранаты. Простирание оловоносного пояса ~ 8 *км*, мощность отдельных горизонтов 0,8—2 *м*. Почти по всей этой длине в свое время велись горные разработки. Содержание Sn колеблется от 0,015 до 2,18%. Подчеркивается постоянный парагенезис касситерита с хлоритом. Другие ассоциирующие минералы: кобальтин, магнетит, пирит, пирротин, марказит, халькопирит, халькозин, бурнонит, арсенопирит, сфалерит, галенит, висмутин, антимонит, никелин. Н. Лобанов

49889. **Pb-Zn-Au-месторождения Леце в андезитовом массиве Слишане в Югославии. Циссаж** (Die Pb-Zn-Au-Lagerstätten von Lece im Andesitmassiv von Slišane in Jugoslavien. Cissarz Arnold), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, **90**, № 2, 215—240 (нем.)

Руды залегают среди эффузивных пород третичного возраста (андезитов, дацитов и трахитовых пород различного состава с туфами) по разломам, секущим эти породы. Протяженность отдельных разломов достигает несколько *км*, мощность до 50 *м* и более. Разломы заполнены обломками боковых пород и SiO_2 в форме опала, яшмы, кварца и аметиста. Отдельные рудные тела встречаются незакономерно в различных частях расколов внутри зон каолинизации. Рудообразование протекало в несколько фаз. Оно началось окремнением боковых пород, сопровождавшимся образованием незначительных кол-в пирита. Далее наступила эпитермальная Pb-Zn-фаза с коричневым сфалеритом без примесей (т-ра образования 120—130°), марказитом, пиритом, халькопиритом, энаргитом, луцонитом и тетраэдритом, галенитом и сидеритом. При последующих тектонич. движениях имело место резкое повышение т-ры, в результате чего сидерит частично превратился в гематит. За этим следовал привнос больших кол-в SiO_2 сначала в виде геля, а затем в виде жильного кварца, с апатитом и самородным золотом. Новые телетермальные р-ры дали светлый, бедный железом сфалерит (т-ра $< 100°$), небольшие кол-ва пирита и халькопирита и значительные кол-ва галенита. Все эти образования были катакластически разрушены молодыми тектонич. движениями, а затем вновь сцементированы анкеритовым карбонатом, пиритом или мельниковитом, а также SiO_2 в виде опала или кварца. Изученные месторождения образовались в тектонич. разломах вне собственно субвулканов на относительно высоком уровне, чем отличаются от большинства остальных молодых Pb-Zn-месторождений Югославии. Л. Афанасьева

49890. **Петрогенетическое положение некоторых корундсодержащих рудных жил в Вальсаббиола (Вальсезия). Бертолани** (La posizione petrogenetica di alcuni filoni corindoniferi della Val Sabbiola (Valsesia). Bertolani Mario), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 120—130 (итал.)

Исследованы полевошпатово-корундовые рудные жилы. Одни из них состоят преимущественно из олигоклаза и корунда, другие из олигоклаза, ортоклаза и корунда; нередко встречаются силлиманит и кварц. Постмагматич. процессы деформировали и разрушили первичные минералы, вызвали перекристаллизацию полевого шпата и превращение корунда в слюдяной псевдоморфный агрегат по схеме $(K, Na)AlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O = (K, Na)Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$. Приведены хим. анализы корунда и корундсодержащих руд. Н. Халатова

49891. **Гидротермальное изменение аргиллитов Фосфории. Руни** (Hydrothermal alteration of Phosphoria mudstones. Rooney Lawrence F.), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 4, 453—459 (англ.)

Описаны аргиллиты из формации Фосфория (пермь) около Дивайда (Монтана, США), сложенные в основном монтмориллонитом. В меньшем кол-ве присутствует каолинит, тальк и иллитт. Близость к интрузии, следы метаморфизма (в том числе и вмещающих пород), присутствие талька, наличие жил кварца и кальцита — все это указывает на действие гидротермального процесса, в результате которого возник монтмориллонит. Г. Волков

49892. **Об алуните и алунитизации в районе Горны Турчек, Кремницкие горы. Полак** (O alunite a alunitizácii z okolia Horného Turčeku v Kremnických horách. Polák Stanislav), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, **32**, № 5, 362—365 (словацк.; рез. англ.)

С помощью микроскопич. анализа изучен процесс алунитизации в неогеновых вулканогенных породах. Установлено, что алунит не является гипергенным минералом, а образовался как продукт гидротермального изменения андезитов; он часто встречается в форме жил вместе с опалом и пиритом. Г. Воробьев

49893. **Предварительное сообщение о минералого-геохимическом изучении рудных отложений во Вчелакове, Железные горы. Пиша** (Předběžná zpráva o mineralogicko-geochemickém výzkumu rudního ložiska ve Včelákově v Železných horách. Píša Miroslav), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, **32**, № 5, 360—362 (чешск.; рез. англ.)

Исследованы постмагматич. образования в биотитовых гранодиоритах. Порядок выделения минералов: первый период кристаллизации — биотит, кварц I, халькопирит I, сфалерит, пирротин, пирит I, халькопирит II, галенит; второй период — сидерит, кварц II; третий период (гипергенные минералы) — халькозин, ковеллин, лимонит, марказит-пирит II; к гипергенным минералам относятся также малахит и самородная медь. Г. Воробьев

49894. **Об одном явлении изменения сфена и образующихся при этом продуктах. Гоньи** (Sur un phénomène d'altération du sphène et les produits qui en résultent. Goñi J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 4-6, 199—208 (франц.)

В департаменте Мальдонадо на юго-востоке Уругвая обнаружен гранодиоритовый батолит, прорывающий архейские кристаллич. формации (биотитовые гнейсы и параамфиболиты) и протерозойские породы (кристаллич. известняки, кварциты и филлиты). Приведены результаты хим. анализа гранулитовой и пегматитовой фаций. Гранодиорит обнаруживает слабую радиоактивность, связанную с присутствием ксантитана в виде псевдоморфоз по сфену, продуктом изменения которого он является. Произведены качеств. спектральный, дифференциальный термич. и рентгеноструктурный анализы ксантитана. Установлено присутствие Ti, Na, K, Fe, Si, Mn, Ca, Al, Zr, Ta и Nb. Фиксируемую радиоактивность автор объясняет присутствием незначительных кол-в U, адсорбированного из U-содержащих р-ров гелем гидратированного TiO_2. Этот гель образуется при изменении сфена в ходе пневматолитово-гидротермальной фазы. В пегматитовой фации обнаружены псевдоморфозы анатаза по сфену. Хим. состав анатаза (в %): TiO_2 50,81, SiO_2 10,75, Fe_2O_3 24,29, Al_2O_3 нет, $H_2O^{800°}$ 11,05, U_3O_8 0,66, MgO 1,08, CaO нет, Na_2 0,44, K_2O 0,87. Очевидно, ионы Ca^{2+}, в сфене были заменены ионами Mg^{2+}, Na^+ и K^+, привнесенными из интрузивного тела. Л. Афанасьева

49895. **Геохимия сфалерита рудника Стар, района г. Кер-д'Ален, штат Айдахо. Куллеруд** (Geochemistry of sphalerite from the Star Mine, Coeur d'Alene district, Idaho (Discussion). Kullerud Gunnar), Econ. Geol., 1956, 51, № 8, 828—830 (англ.)

Сфалерит рассматривается в качестве геотермометра. Это основано на различной способности Fe замещать Zn в ZnS в зависимости от т-ры и давления. Незначительные примеси редких элементов (Mn, Cd и др. в кол-ве до 2%) не влияют на поведение твердого р-ра FeS-ZnS. Экспериментально доказано, что примеси MnS или CdS (0,01 мол.%) понижают т-ру инверсии на 0,5°. Ga, Ge, Hg и In ведут себя аналогично. H_2O в сульфидных системах не входит в реагирующие фазы, поэтому она не оказывает влияния на линию растворимости ZnS—FeS. Se и Te, замещающие в сфалеритах серу, содержатся в них в таком незначительном кол-ве, что не влияют на взаимоотноше-

ние компонентов ZnS—FeS. Содержание малых элементов (Mn и Cd), вероятно, может использоваться в качестве геологич. термометра, если исследовано содержание этих элементов в сопутствующих минералах (MnS, CdS). И. Липова

49896. Алабандин из Дастакертского медно-молибденового месторождения. Карамян К. А., Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, **10**, № 4, 115—120

Описаны самостоятельные прожилки и небольшие (до 15 *см*) жилы алабандина. В общем процессе минерализации они занимают следующее положение: 1) медно-полевошпатовая стадия, 2) медная, 3) медно-молибденовая I, 4) медно-молибденовая II, 5) медно-карбонатная, 6) кварц-пирит-сфалеритовая, 7) полиметаллич., 8) алабандиновая, 9) карбонатная и 10) пиритовая. Ассоциирующие с алабандином минералы: родохрозит, манганокальцит, мельниковит-пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, отчасти блеклые руды и энаргит. Результаты хим. анализа (в %): Fe 1,09, Mg 3,37, Mn 59,67, S 36,35, сумма 99,48. Спектральный анализ дополнительно открыл; Ti 0,003—0,001, Cu 0,03—0,1, Ag $\geqslant$ 0,0003, Sb $\geqslant$ 0,01, Bi $\geqslant$ 0,003, As 0,03—0,1. Образование алабандина происходило одновременно с колломорфным родохрозитом, после чего, вследствие падения конц-ии Mn в р-ре, начал выпадать зернистый родохрозит, интенсивно разъедающий алабандин. Образование каемок мельниковита указывает на способность алабандина высаживать из р-ра Fe путем взаимодействия его с S. Г. Воробьев

49897. Исокит и триплит из Богемии. Фишер (Isokite and triplite from Bohemia. Fisher D. Jerome), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 238, 587—602 (англ.)

Р-н Верхний Славков (Карловы Вары, с.-з. Чехия) сложен сланцами и гнейсами различного состава, прорванными гранитами. Граниты пересекаются серией даек, выполненных пегматитами и грейзенами. Триплит встречен в тех и других в ассоциации с кварцем, касситеритом, халькопиритом, молибденитом, полевым шпатом и апатитом. Результаты спектрального анализа темной и светлой разностей (в %, соответственно): CaO 3,4; 10,0; MnO 27,5; 21,5; FeO 29,6; 21,9; MgO 0,7; 6,0; TiO_2 0,16; 0,22. Произведен рентгенографич. анализ. Исокит (новый минерал $CaMgPO_4F$, обнаруженный в 1955 г. в Родезии) встречается здесь в виде вкрапленности в грубозернистых карбонатитовых некках, пересекающих гранитные и слюдистые гнейсы. Он образует прожилки вместе с триплитом и апатитом. Кристаллы (+), $2V = 39° \pm 2°$. Размеры кристаллич. решетки: *a* 1,597, *b* 1,600, *c* 1,623 (для Na-света). Результаты спектрального анализа (в %): Ca 40,0, Mg 15,5, MnO 1,5, TiO_2 0,22, Fe 1,5. Микроскопич. изучение показало, что в ряду триплит — исокит — апатит происходит замещение триплита через исокит до апатита. При этом Mn и Fe триплита замещаются Ca и Mg исокита с последующим удалением Mg. Г. Волков

49898. Новая разновидность щелочного амфибола — магнезио-арфведсонит. Андреев Ю. К., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 12—20

Описан амфибол из змеевиков, превращенных под действием гидротермальных процессов в тальково-хлоритово-карбонатные сланцы (район нахождения не указан). Хим. состав (в %): SiO_2 55,36, TiO_2 0,02, Al_2O_3 0,42, Fe_2O_3 10,28, FeO 2,28, MnO следы, MgO 17,58, CaO 1,28, Na_2O 7,80, K_2O 1,78, H_2O^- 0,72, H_2O^+ 3,16, Cr_2O_3 0,23, NiO 0,15, CO_2 нет, S следы, F 0,04, сумма 100,68. Кристаллохим. ф-ла $(Na_{2,16}K_{0,32}Ca_{0,38})_{2,966}(Mg_{3,75}Fe^{2+}_{0,26})_{4,01}Fe^{3+}_{1,09}\cdot(Si_{7,94}Ti_{0,004}Al_{0,03})_{7,974}O_{22}(OH)_{2,00}$. Получены кривые нагревания и обезвоживания, определены физ. свойства и оптич. константы, получена электронная микрофотография. Исследованный минерал близок к описанным в литературе некоторым амфиболам (Wahlstrom E. E., Econ. Geol., 1940, 35) и может быть отнесен к особой магнезиальной разности арфведсонита. Г. Воробьев

49899. Первые стадии искусственного метаморфизма силикатизированного доломита: образование тремолита и диопсида. Кристоф-Мишель-Леви (Premiers stades du métamorphisme artificiel d'une dolomie siliceuse: formation de trémolite et de diopside. Christophe-Michel-Lévy M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 7-9, 297—302 (франц.)

Проведено экспериментальное исследование процесса дедоломитизации и зависимости от т-ры и давления. Смеси $CaCO_3$, $MgCO_3$ и SiO_2 в различных соотношениях в пределах 300—600° и давл. 85—500 *бар* образуют тальк и диопсид; тремолит в этих условиях не получается. В присутствии соды при 300—400° образуется тремолит, который при 400—450° делается неустойчивым и замещается диопсидом. Наличие щелочей (до 3%), всегда обнаруживаемое при анализе природных тремолитов, подтверждает необходимость наличия соды при образовании тремолита. Т. Попова

49900. Концентрация самородного селена в зоне окисления колчеданного месторождения. Палей И. П., Геохимия, 1957, № 7, 640—641 (рез. англ.)

Колчеданное месторождение Куль-Юрт-Тау (Южн. Урал) характеризуется высоким содержанием Se (в первичных рудах $n\cdot10^{-2}$, до 0,23%). Зона окисления мощностью до 40 *м* сложена бурыми железняками железной шляпы, кварцевой сыпучкой зоны выщелачивания и сульфидной сыпучкой зоны вторичного обогащения. Содержание Se здесь увеличивается от 0,002 в верхних частях железной шляпы до 1—2% в зоне кварцевой сыпучки. На всех горизонтах наблюдается от 2—5 до 100-кратного увеличения содержания Se в тонких фракциях руды (<0,04 μ). В горизонте черной кварцевой сыпучки (3—10 *см*), находящейся на границе сульфидной и кварцевой сыпучек, кол-во Se возрастает до 11%. Приведены хим. анализ тонкой фракции черной сыпучки и дебаеграмма руды; последняя фиксирует четкие линии кварца и самородного Se. Г. Волков

49901. Минералогия лимонита в зоне железной шляпы свинцово-цинковых месторождений. Келли (Mineralogy of limonite in lead-zinc gossans. Kelly William C.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 5, 536—545 (англ.)

Приведены результаты термич. анализа 112 образцов лимонитов из различных месторождений. Термич. кривые одной группы образцов соответствуют лепидокрокиту, а другой — гётиту с т-рой эндотермич. р-ции, близкой к т-ре лепидокрокита. Рентгенографич. анализ 35 образцов показал отсутствие последнего при слабой интенсивности и размазанности линий гётита. Электронная микроскопия указывает на неполную кристаллизацию гётита, в силу чего его разложение происходит при более низкой т-ре. По данным минералогич. анализа минералы первой группы образовались на месторождениях, богатых пиритом, а второй — со средним или малым кол-вом пирита. Такие различия дают возможности вести поиски слепых рудных тел. Г. Волков

49902. О наличии урановой минерализации в двух карьерах области Виньё (Луар-Атлантик). Коппан, Хуссейн Абдель Мохсен Хуссейн (Sur la présence d'une minéralisation uranifère dans deux carrières de la région de Vigneux (Loire-Atlantique). Coppens René, Hussein Abdel Mohsen Hussein), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 21, 1818—1820 (франц.)

В карьерах Маррок и Фавери обнаружены 2 пункта

незначительной минерализации урана за счет рассеянного отенита. В. Красинцева

49903. **О минералогическом составе бурых железняков Керченского месторождения. Станкевич Л. И.**, (Про мінералогічний склад бурих залізняків Керченського родовища. Станкевич Л. И.), Геологічний ж., 1957, 17, № 4, 23—32 (укр.; рез. русск.)

Бурые железняки состоят из землистой массы и конкреций, являющихся главной составной частью концентрата обогатительных фабрик. Различают руды «табачные» и «коричневые», по хим. составу они не различимы. Их генезис до сего времени не был известен. Ни один из применявшихся методов, взятый в отдельности (хим. анализ, рентгеновский, термич. и другие исследования), не дает уверенности в определении их состава и только сравнительные комплексные исследования показали, что основным компонентом руд является лимонит, образующий с ферросиликатом изоколлоидные механически неотделимые смеси, среди которых заключены тонкокристаллич. волокнистые разности гидрогётита. В табачных рудах можно наблюдать все стадии формирования конкреций из наиболее богатых Fe ферросиликатов. В коричневых рудах ферросиликаты сильно изменились вследствие выветривания, и новообразование конкреций наблюдается только вокруг окисленных карбонатов Fe. Это доказывает, что эти руды создались при гипергенезисе табачных руд. Процесс осложняется явлениями внутриформационного размыва и переотложения. Коричневые руды бурых железняков являются продуктом глубокой диагенетич. и эпигенетич. переработки илов с образованием вначале «табачных» руд, «коричневые» руды образуются главным образом за счет выветривания табачных руд. Приведены хим. анализы.

А. Малахов

49904. **Геохимическая характеристика некоторых осадочных комплексов. Баскаков М. П.**, Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 141—149

На основании минералогич. и спектральных (анализы не приводятся) исследований меловых и палеогеновых пород Южного Приаралья и Центральных Кызыл-Кумов выделены геохим. комплексы элементов для разных осадочных образований. В глинах постоянно присутствуют Cr, Ba, Cu, непостоянно (в зависимости от геологич. условий образования) — V, B; в карбонатных породах постоянно — Ba, B, Cr, непостоянно — Sr, As, Zn, Pb: в буроЖелезняковых породах постоянно — Sr, As, P, Zn, непостоянно — B, V, Cr, Ba, Cu; в обогащенных Mn осадках — V, Cr, Br, Ba, Sr, Zn, Ni, Ce, Mo: ожелезненных песчаниках — Ba, Cu, Sr, Pb.

Т. Ионас

49905. **Изучение строительных материалов массива Репедя. Келэреску, Никита, Пэунел, Михул, Тудораш, Думитреску, Чуботару, Константинеску** (Studiul materialelor de construcţii din masivul Repedea-Iaşi (I). Chelărescu Al., Nichita Orest, Păunel Elisabeta, Mihul Anatolie, Tudoraş Aurel, Dumitrescu I., Ciubotaru Victor, Constantinescu Florin), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 3-4, 351—388 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены подробное инженерно-геологич. описание, результаты литологич. и хим. анализов и физ.-механич. испытаний природных строительных материалов из района г. Яссы: известняков, песков и глин.

Г. Воробьев

49906. **Тяжелые минералы балтских песков из Савранского и Балтского районов Одесской области. Савченко** (Важкі мінерали балтських пісків з Савранського та Балтського районів Одеської області. Савченко М. І.), Праці Одеськ. ун-ту. Сер. геол. та геогр. н., Тр. Одесск. ун-та. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 147, № 5, 143—149 (укр.; рез. русск.)

По данным минералогич. анализа устанавливается, что областью сноса является с.-з. участок Украинского кристаллич. массива (возможно, Волынь). Г. Воробьев

49907. **Измерение внутренней поверхности глинистых минералов при различных температурах. Кирш, Прусс** (Messungen der inneren Oberflächen von Tonmineralen bei verschiedenen Temperaturen. Kirsch Helmut, Pruss Walter), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 1, 8, (нем.)

Исследованы пирофиллит, монтмориллонит, гектолит, иллит, каолинит и галлуазит, взятые из коллекции стандартов США. Кривые изменения величины внутренней поверхности с изменением т-ры от 0 до 800—1000° отражают различие в структурных слоях данных минералов. Р. Хмельницкий

49908. **О генезисе ванадиевого компонента ванадиеносных осадочных образований Южного Казахстана. Соколов В. А., Козлов Н. А.**, Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 105—109

На примере морского осадконакопления в кембрии Южного Казахстана показана одна из черт гипергенной геохим. истории V. При допущении слоистого строения водн. среды с резким понижением кислородного потенциала с глубиной, V в приповерхностной части бассейна находился в 5-валентном состоянии (с учетом малой солености кембрийских вод) и выпадал в осадок в виде отрицательно заряженных коллоидов и различных ванадатов. В средней части существовал амфотерный 4-валентный окисел V, выпадавший в виде отрицательно заряженных коллоидов и в меньшей мере в виде радикала ванадила в составе солей. Нижняя часть бассейна концентрировала V в виде 3-валентного катиона солей различных к-т (в том числе кремневых), глинистых и органич. коллоидов, а также в виде сульфатов. Одновременно шел процесс накопления V за счет отмерших остатков организмов. Таким образом, авторы приходят к био-хемогенной теории образования осадочных месторождений V, с преимущественной ролью хемогенных процессов.

Г. Воробьев

49909. **Геохимические исследования месторождений калийных солей в Южном Гарце [Германия]. Герман** (Geochemische Untersuchungen an kalisalzlagerstätten im Südharz. Herrmann Albert Günter), Bergakademie, 1957, 9, № 9, 492—493 (нем.)

Исследовано распределение Pb, Ag, Zn, Sn, Cu, Mn, Al и Fe в каменной соли, сильвине, карналлите и смешанных кристаллах с глинистым в-вом из различных горизонтов и фаций стассфуртской серии областей Южного Гарца и Магдебурга. Сделано ~5600 определений элементов в 375 пробах (анализы не приводятся). Для определения микроколичеств ($n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-6}$%) в присутствии больших кол-в щел. и щел.-зем. металлов разработан спец. метод обогащения с последующим спектральным анализом. Показано, что содержание Pb, Sn, Cu, Mn и Al в более древней каменной соли Гарца в среднем на порядок выше, чем в соответствующих пробах из Магдебурга. В пределах Южного Гарца наблюдается возрастание содержания микроэлементов в ряду: пропластки каменной соли — каменная соль — сильвин среднего слоя. Каменная соль первичных слоев содержит меньше микроэлементов, чем более поздняя. Предполагается, что эти закономерности обусловлены изменением конц-ии р-ров во времени, в связи с выщелачиванием микроэлементов.

Л. Афанасьева

49910. **Агальматолит Тувы. Еремеев В. П.**, Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минерализации и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 23—33

Изучено коренное месторождение агальматолита в

Зап. Туве, на вершине горы Сарых-хая. Вмещающие породы — кварциты алашской свиты. Линза агальматолита сложена в основном диккитом с включениями диаспора. Хим. состав диккита (2 образца) и диаспора соответственно (в %): SiO_2 45,24; 46,19; 11,93; TiO_2 0,12; 0,19; 0,50; Al_2O_3 39,68; 39,80; 71,90; Fe_2O_3 0,14; 0,05; MnO следы; —; не обнаружено; CaO 0,15; следы; следы; MgO 0,00; следы; следы; $Na_2O + K_2O$ 0,14; нет; 0,34; H_2O 14,02; 13,78; 13,72; SO_3 0,37; 0,32; —; P_2O_5 0,05; —; —; сумма 99,91; 100,33; 99,71. Измерены кристаллооптич. константы, получены рентгенограмма, дифференциальные термич. кривые и кривые обезвоживания. Предполагается, что агальматолит образовался в результате метасоматич. замещения некоторых глиноземсодержащих пород (подобно «вторичным кварцитам» Казахстана). Это подтверждается наличием реликтовой слоистой текстуры, угловатых обломков кварца и окатанных зерен циркона. Агальматолит широко применяется для художественных поделок и, подобно «флинт-клею» в США, по-видимому, найдет применение в качестве безобжигового огнеупора. Г. Воробьев

49911. **О свойствах слюд в песках и песчаниках.** **Римшайте** (Über die Eigenschaften der Glimmer in den Sanden und Sandsteinen. **Rimšaite Jadvyga**), Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, 6, № 1, 1—51 (нем.)

49912. **Материалы к минералого-геохимической характеристике целестина Южного Таджикистана.** **Юсупова С.**, Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, № 21, 3—21 (рез. тадж.)

Описана группа рудопроявлений целестина в третичных отложениях (кирпично-красные глины с редкими прослоями песчаников). Вместе с целестином присутствуют кальцит, сидерит, стронцианит, гипс, кварц, полевые шпаты, каолинит и доломит; спорадически встречаются сфалерит, галенит и церуссит. Произведен качеств. спектральный анализ 26 образцов целестинов и вмещающих пород. Кроме основных породообразующих элементов, открыты: до значительных кол-в Ba и Pb, до средних кол-в Mn, Zn, Sb, Ga, Sn, Br, J, Ni, V и Cu, до малых кол-в и следов Ti, Mo и Zn. Получены рентгенограммы и произведено изучение образцов в шлифах. Воспроизводятся условия образования целестина (в обстановке морских лагун). Г. Воробьев

49913. **Анкерит в воркутской угленосной свите.** **Македонов А. Н., Цветков А. И.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 722—729

В воркутской свите пермского (кунгурского?) возраста в пределах Печорского бассейна изучены карбонатные конкреции с примесью глинистого и мелкопесчанистого материала и с глинистым, карбонатным и хлоритовым цементом. По данным термич. и хим. анализов, конкреции охарактеризованы как анкеритовые и доломито-анкеритовые. Пределы хим. состава 19 обр. (в %): Al_2O_3, 0,80—9,85, Fe_2O_3 до 10,6, FeO 2,80—38,76, CaO 5,35—23,07, MgO сл. 12,30, MnO 0,08—2,43 S(общ.) (7 опр.) 0,02—0,344, п. п. п. 7,52—30,88, CO_2 5,00—29,78, H_2O^- (7 опр.) 0,26—1,12. Отмечено отсутствие парагенезиса анкерита с сидеритом. Г. Воробьев

49914. **О глауконите в зеленых песчаниках Анрёхте (Вестфалия).** **Пфефферкорн, Урбан** (Über den Glaukonit im Grünsandstein von Anröchte (Westf). **Pfefferkorn G., Urban H.**), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 90, № 2, 203—214 (нем.)

На основании макро- и микроскопич. исследований тонких шлифов установлено вторичное образование глауконита, который часто бывает вытеснен кальцитом. Внутри глауконитового агрегата обычно в большом кол-ве высажен лимонит. Т. Ионас

49915. **Целестин из нижнепермских отложений Куйбышевского Заволжья и его корреляционное значение.** **Фролова Е. К.**, Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 67—76

В условиях нижнепермского моря Куйбышевского Заволжья выпадение целестина (I) происходило в результате повышения общей конц-ии солей, соответствуя началу ритма периодичности осадконакопления. Отмечена литологич. приуроченность I к тонкоплитчатым глинистым и известковистым доломитам. В отличие от артинских и сакмарских отложений, вся кунгурская толща обогащена I и в определенной мере знаменует собой начало пермской геохим. целестиновой фации. Авторы рекомендуют I в качестве хорошего коррелята, позволяющего четко отбивать границу между артинским и кунгурским ярусами. Г. Воробьев

49916. **Химический состав торфообразователей и начальная стадия торфообразования.** **Батуро В. А.**, Докл. АН БССР, 1957, 1, № 2, 61—63

Исследовано изменение хим. состава органич. части растений-торфообразователей в начальный период отмирания и торфообразования. Изучено 8 видов торфообразователей, причем хим. состав определялся в зеленой и отмершей или надземной и подземной частях. Результаты опытов показывают, что в начальный период гумификации вследствие микробиологич. воздействия разрушается хлорофилл растений-торфообразователей, а иногда часть легко- и трудногидролизуемых углеводов. Несмотря на начавшийся микробиологич. распад, наблюдается сохранность углеводного комплекса в отмерших частях некоторых торфообразователей верховых и низинных болот. Для всех изученных образцов характерно в этот период увеличение гуминовых в-в и фульвокислот и негидролизуемого остатка. Л. А. Матвеева

49917. **Геохимическое изучение природного газа в окрестностях Шизуока.** **Мотодзима, Маки, Кагэяма, Кавано** (**Motojima Koji, Maki Shin'ichi, Kageyama Kunio, Kawano Masaki**), Тисицу тёсасё гэппо, Bull. Geol. Surv. Japan, 1957, 8, № 9, 479—504 (японск.; рез. англ.)

Приведено 72 хим. анализа грунтовых вод, содержащих природный газ (CH_4) в небольших кол-вах (до 57,6 *мл/л*). Связь с отложениями миоцена, залегающими под четвертичными, не установлена. М. Яншина

49918. **К изучению изменения нефти в анаэробных условиях под влиянием бактерий из рода** ***Pseudomonas.*** **Колесник З. А., Шмонова Н. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1197—1199

Изучены роль выделенных из пластовой воды (р-в Ташкала, Сев. Кавказ) флуоресцирующих бактерий и характер изменения нефти под влиянием жизнедеятельности этой группы бактерий. Установлено, что бактерии не могут усваивать углерод асфальтенов и углерод фракции нефти, выкипающей при 250—300°, но размножаются на питательной среде, содержащей парафин, масла и нефть. При посеве их вместе и раздельно на нефть с сульфатовосстанавливающими бактериями в анаэробных условиях обнаружено изменение нефти, в частности отмечено уменьшение содержания твердых парафинов, увеличение содержания CH_3-групп и нафтеновых к-т. Сделан вывод, что направление происходящих процессов зависит от типа бактерий. Преобладание в микробиоценозе одних физиологич. групп бактерий над другими приводит к различным изменениям качества нефти. Р. Хмельницкий

49919. **О времени образования нефтяных углеводородов** **Вебер В. В.**, Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. нефт. ин-та, 1958, вып. 10, 211—218

Исследована битумная часть органич. в-ва осадков, выделенных из керна глубокой морской скважины на

одном из участков каспийского шельфа в области наиболее мощного развития древнекаспийских отложений. Сопоставление полученных данных с литературными приводит к выводу, что продолжительность четвертичного периода является достаточной, чтобы в соответствующих условиях диагенеза и погружения осадков обеспечить восстановление битумов. В разрезе древнего Каспия явные черты восстановления продолжают сказываться до глубины 200—400 *м*. Дальнейшее погружение осадков к существенным изменениям битумов уже не приводит. Одновременно протекает и в основном завершается превращение углеводородов. Р. Хмельницкий

49920. **О состоянии геохимических методов поисков нефтяных и газовых месторождений. Антонов П. Л., Ботнева Т. А., Еременко Н. А., Жабрев Д. В., Суббота М. И., Туркельтауб Н. М., Ясенев Б. П.**, Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. нефт. ин-та, 1958, вып. 10, 227—240

Обзор. Библ. 10 назв. Р. Хмельницкий

49921. **Взаимосвязь различных факторов преобразования органического вещества при генезисе нефти и энергетический баланс этого процесса. Месснева М. А.**, Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. нефт. ин-т, 1958, вып. 10, 219—226

На основании новых и опубликованных ранее эксперим. данных, а также по данным других авторов рассмотрены результаты изучения ферментативной активности и развития микроорганизмов в породах различного типа. Сделан вывод, что энергия, необходимая для образования нефти из органич. в-ва, накапливается в самом в-ве в результате фотосинтеза. В процессе преобразования происходит аккумуляция энергии на углероде (восстановление). Перераспределение энергии осуществляется неорганич. и органич. катализаторами. Последние обнаружены в осадочных породах третичного возраста, вплоть до среднего майкопа. Их распределение зависит от литологич. характеристики породы и содержания органич. в-ва. Гранулометрич. состав породы оказывает влияние на развитие бактерий и на использование ими содержащейся в породе воды и биогенных элементов. Р. Хмельницкий

49922. **Некоторые данные о составе глинистых минералов в донных отложениях Охотского моря. Невесский Е. Н.**, Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1957, 22, 158—163

Исследование глинистых минералов производилось методом органич. красителей, разработанным Н. Е. Веденеевой (1952 г.), в 60 образцах донных отложений и в 12-й колонке, взятой в центральной части моря. Установлено, что преобладающим компонентом глинистой части осадка являются гидрослюды (ГС), обычно бейделлитизированные; в некоторых образцах встречен монтмориллонит (М) и только в двух пробах — каолинит. Установлено, что интенсивное развитие ГС вообще свойственно умеренным и высоким широтам, ГС обладают хорошей плавучестью и устойчивы при изменении pH среды. Образуясь на суше, ГС, не разрушаясь, переносятся на далекие расстояния и в большом кол-ве попадают в осадки. Присутствие М в некоторых пробах связано с процессами размыва коренных пород дна на склоне впадины. Каолинит, попадая в морскую среду, быстро разрушается и в поверхностных слоях осадков практически отсутствует. Наличие каолинита в нижних горизонтах колонки, верхняя часть которой представлена ГС, объясняется тем, что накопление его происходило в недавнем геологич. прошлом, когда береговая линия проходила недалеко от места взятия колонки пробы. Л. Флерова

49923. **Химическое изучение осадков шельфа. IV. Ионный обмен кальция. Хосакава, Окабэ** (Hosokawa Iwao, Okabe Shiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 191—195 (японск.)

Часть III см. РЖХим. 1956, 9658.

49924. **Стронций 90 в поверхностных водах Северной Атлантики. Боуэн, Сугихара** (Strontium 90 in North Atlantic surface water. Bowen Vaughan T., Sugihara T. T.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, 43, № 7, 576—580 (англ.)

Произведены определения кол-ва Sr^{90} в водах 4 пунктов Северной Атлантики. Sr и Ca в пробах воды соосаждались в виде карбонатов, для удержания Ca в р-ре применялся трилон Б; отделение Sr в виде нитрата производилось с помощью 78% HNO_3. Эта операция производится еще раз после удаления $Fe(OH)_3$ и хромата Ba, чтобы устранить природную радиоактивность. Sr собирается в виде $SrCO_3$; определение активности производят по Y^{90}. Для 4 пунктов взятия образцов воды имелись данные распределения т-ры, солености, растворенного кислорода и общего фосфора до глубины 250 *м*. Найдено для поверхностных вод (Sr^{90} распадов в минуту на 100 *л* воды): 41° 31 с. ш., 70°40′ з. д.— 12,7 ± 3,4; 40°18′ с. ш., 71° з. д.— 15,0 ± 3,0; 40° с. ш., 71° з. д.— 30,0 ± 1,6; 39°42′ с. ш., 71° з. д.— 10,3 ± 1,6; 39° 10′ с. ш., 71° з. д.— 6,3 ± 1,6. Вычислено также кол-во Sr^{90} на единицу площади морской поверхности Флерова

49925. **К познанию диагенеза аллювиальных осадков аридной зоны седиментации. Радушев В. И., Кобилев А. Г.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 160—163

Изучение диагенеза (Д) в современном аллювии проводилось на примере различных фаций (Ф) по р. Дону и его притокам. 1) Русловая Ф — в раннем Д развиты окислит. условия, при которых происходит образование карбонатов Ca и гидроокислов Fe, а в дальнейшем — перераспределение в-ва осадков и образование оолитов и сферолитов $CaCO_3$ и цементация песков гидроокислами Fe. 2) Пойменная Ф — осадки обогащены органич. С, среда приобретает восстановительный характер. Происходит процесс перехода окисного Fe в закисное: гидроокислы Fe → гидротроиллит → → мельниковит → пирит. H_2S при этом вырабатывается как при разложении органич. в-в, так и при восстановлении сульфатов. Находясь в субаэральных условиях большую часть года, осадки подвергаются почвообразующим процессам, наблюдается интенсивное перераспределение осадков, возникают конкреции карбонатов, гипса, галита, а также железомарганцевые конкреции. 3) Старичные Ф — на первом этапе процессы Д сходны с происходящими в русловых Ф, но по мере ослабления связи с руслом развивается восстановительная обстановка преимущественно в глинистых осадках, а затем следует этап перераспределения минер. новообразований, сходный со вторым этапом в пойменных Ф. Л. Флерова

49926. **Изучение вязкости природных озерных рассолов. Алексенцева В. А.**, Бюл. научн. студ. о-ва. Казахск. ун-т, 1957, вып. 7, 1—3

Изучение вязкости рассолов озера Кашкан-тениз (Прибалхашье) производилось в годовом цикле. В летние месяцы значение относительной вязкости колеблется в пределах 2,66—2,92, в осенние месяцы 2,17—2,34; зимой, по-видимому, величина относительной вязкости еще ниже. Т. Попова

49927. **Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. Хитаров Н. И.**, Геохимия, 1957, № 6, 481—492 (рез. англ.)

Приведены эксперим. данные, полученные при изучении процесса взаимодействия воды и водн. р-ров с

породами и отдельными породообразующими минералами. В виде кривых представлены результаты изучения устойчивости кварца, олиноглаза, лабрадора, мусковита при воздействии на них воды при т-рах 200—600° и давл. 100—900 *атм*. Наименее устойчивым является кварц. В таблицах и кривых охарактеризованы процессы перехода в р-р отдельных составляющих: SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO, в зависимости от т-ры и давления, а также от времени взаимодействия между водой или водн. р-рами и минералами: кварцевым альбитофиром, гранитом, гранодиритом, трахилипаритом. Полученный материал, хотя и несистематичен, но может характеризовать с колич. стороны относительные масштабы миграции отдельных хим. компонентов пород в районах метаморфич. и метасоматич. процессов. Т. Попова

49928. **Некоторые данные по химизму грунтовых растворов литорали восточного Мурмана. Черновская Е. Н.**, Тр. Мурманской биол. ст. 1958, 4, 7—17

Для изучения химизма грунтовых р-ров (ГР) было проведено около 130 анализов на двух типах литорали: I — каменисто-песчаной и II — пляже. Установлено, что соленость изменяется по сезонам, достигая максимума в январе-феврале; в верхнем слое она обычно достигает 30‰, в нижнем может снижаться до 23—24‰. Вертикальное распределение солености в слое 5—10 *см* не обнаруживает постоянной закономерности, так как зависит от многих внешних факторов. По данным хим. анализов установлено, что щелочности и содержание ряда других элементов в ГР выше, чем в водах, омывающих литораль (на примере типа I): щелочность (*мг/экв*) в ГР 2,73—3,34, в водах 1,79; окисляемость (*мг/л* O_2) соответственно 5,4—9,7 и 1,1; биогенные элементы (*мг/м*^{3}): P 127—215 и 20; Si 3960—5570 и 1040; N : NO_2 7,9—16 и 1,0; N : NO_3 350—500 и 35. Сезонные изменения хим. состава ГР зависят в основном от хода протекающих в грунте и на грунте биологич. процессов и более ярко выражены в верхнем слое грунта. Вертикальное распределение химизма в грунтах типа I характеризуется уменьшением конц-ий сверху вниз, для типа II такая закономерность наблюдается лишь в теплое время года. Грунты типа I, в которых промывание идет более интенсивно, являются более продуктивным источником поступления в воду биогенных солей. Л. Флерова

49929. **Фториды в подземных водах Дунайской равнины. Яцко** (Flouridy spodných vôd v podunajskej nížine. Jacko R.), Voda, 1957, 36, № 11, 292—295 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены результаты ~150 анализов вод на содержание F (от следов до 1,9 *мг/л*). М. Яншина

49930. **Физико-химическая характеристика подземных вод Херсонской области. Платаш, Яровый** Фізико-хімічна характеристика підземних вод ХерсонськоЇ області. Платаш І. Т., Яровий В. П.), Наук. зап. Херсонськ. держ. пед. ін-т, 1956, вип. 7, 111—119 (укр)

Проведен анализ 496 проб воды буровых скважин. Определялся ионный состав, pH и т-ра воды. Результаты систематизированы по методу С. А. Щукарева. Из 49 возможных классов найдено 44. Нет вод классов Cl — SO_4 — HCO_3 — Ca, Cl — Mg, Cl — SO_4 — Ca, SO_4 — Mg и SO_4 — Na. Составлена карта гидрохим. зональности вод Херсонщины, где выделено семь зон по эквивалентно-преобладающим анионам. Минерализация подземных вод области колеблется от 0,1 до 46,8 *г/л*. По минерализации воды разделены на 3 группы: маломинерализованные (0,1—1,0), среднеминерализованные (1—2) и минерализованные (2—46,8 *г/л*). pH вод 6,2—8,4. Т-ра воды весной и летом 9—17°. Сделаны выводы о возможном народнохозяйственном использовании подземных вод. А. Малахов

49931. **Состав газов пластовых вод нефтяных месторождений Куйбышевской области. Козин А. Н., Мжачих К. И.**, Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 94—109

Проведено исследование пластовых вод ряда месторождений Куйбышевской области на содержание в них газов в пластовых условиях. Отбор проб осуществлялся глубинным двухклапанным пробоотборником системы Гороянa, сохраняющим пластовое давление при подъеме вод на дневную поверхность; при разгазировании вод определялся газовый фактор, рассчитывался коэф. растворимости при 20° и 0° и производился анализ газа на содержание углеводородов, N_2, Co_2 и H_2S. Анализами установлено, что с приближением вод девона и угленосной свиты к водо-нефтяному контакту возрастает газовый фактор, увеличивается процентное содержание в газах углеводородов и CO_2 и уменьшается N_2. Так, для внутриконтурной скважины девонских вод газовый фактор составляет 0,469 *м*^{3}/*м*^{3}, содержание (в %): углеводородов 69, N_2 24,9, CO_2 6,10; для законтурной скважины: газовый фактор 0,298, содержание углеводородов 63,90, CO_2 4,9, N 31,2. Для вод угленосной свиты эта закономерность проявляется еще более отчетливо: газовый фактор воды внутриконтурной скважины, непосредственно контактирующей с нефтью, равен 1,738 *м*^{3}/*м*^{3}, приконтурной скважины 0,661, законтурной 0,248. Газовый фактор угленосной свиты выше, чем вод девона. Т. Попова

49932. **Физико-химическая характеристика сульфидных минеральных вод Станиславской области. Платаш** (Фізико-хімічна характеристика сульфідних мінеральных вод Станіславської області. Платаш І. Т.), Наук. зап. Херсонськ. держ. пед. ін-та, 1956, вип. 7, 101—109 (укр.)

Исследовался состав сульфидных вод, их суточный дебит, т-ра и pH. Установлено наличие и изучено 28 источников. Состав воды остается постоянным. Минерализация незначительная (0,5—12,7 *г/л*). Содержание H_2S достигает 268 *мг/л* (Старуня). Все источники области по классификации С. А. Щукарева, относятся к типу сероводородно-гидросульфидных вод, из них 7 очень сильных (H_2S выше 150 *мг/л*), 15 сильных (70—150 *мг/л*) и 6 средних (15—70 *мг/л* H_2S). Т-ра воды изменялась с изменением т-ры воздуха, но не превышала +10°, следовательно, воды относятся к типу гипотермальных вод. Зимой источники не замерзают. Конц-ия свободного H_2S зависит от т-ры воды и поэтому его наибольшее содержание наблюдалось в зимние месяцы. Все воды сульфатные, преобладают сульфатно-кальциево-натриевые (6 источник) и сульфатно-кальциевые (4 источник). Сульфидные воды области могут использоваться как лечебные и служить базой для строительства курортов. Приводятся 2 таблицы состава вод и карта местонахождения источников. А. Малахов

49933. **Бирские минеральные источники и лечебные грязи. Мухсинов Г. Б.** Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 195—202

Бирские минер. источники находятся в 3 *км* от Бирска Башкирской АССР. В XVII—XVIII вв. на базе источников существовало солеварение. Выходов воды несколько. Предположительно источники питаются водами гипсоносного кунгурского яруса. Состав воды: M = 5,85 · [(Cl⁻ 59, SO_4^{2-} 46)/(Na⁺ 52, Ca^{2+} 40)] · T 7,4° Д 175 *л/сек*. Грязевые отложения в воронках около грифонов воды. Грязи пластичны, жирны на ощупь, черного цвета с синеватым оттенком. Запас грязи 1730 *м*^{3}. Влажность 44,5%, H_2S 0,53%, уд. в. 1,43, засоренность 1,43%, растворенных солей 2—6355% на

сырую грязь. Грязевой р-р содержит (в % на сырую грязь): Cl^- 0,72, SO_4^{-2} 0,09, HCO_3^- 0,30, Br^- 0,005, Na^+ 0,81, K^+ 0,61, Ca^{2+} 0,09, Mg^{2+} 0,01. В кристаллич. составе преобладают силикаты (38,94%) и $CaCO_3$ (4,107%). По механич. составу преобладают частицы 0,25—0,01 *мм* (68,15%). А. Малахов

49934. **Химический состав солей и гидрохимический режим соляных источников месторождения Чуль-Адыр. Мун А. И., Бектуров А. Б.,** Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР, 1957, **1**, 5—19

Соленосная свита юго-западной части месторождения Чуль-Адыр представлена основными минералами — галитом и тенардитом. Глауберит обнаружен на глубине только в виде отдельных прослоек и включений. Мирабилит и гипс встречаются главным образом в коре выветривания. Содержание N_2SO_4 в тенардитовых породах в среднем колеблется от 75 до 90%. Основные примеси к тенардиту: нерастворимый остаток (5—10%), NaCl (2—10%), $CaSO_4$ (1—4%) и $MgSO_4$ (≤ 1%). Галитовые породы содержат NaCl 80—90%. Хим. примеси в виде Na_2SO_4 и $CaSO_4$ в пробах составляют ~0,5—5%. Изучение солевого режима в водах источников показало, что общая минерализация большей части источников колеблется во времени и находится в зависимости от их водн. режима. Лишь у немногих из них независимо от характера питания наблюдается практически устойчивый гидрохим. режим. Гидрохим. данные дают возможность предполагать о залегании сульфатных и галитовых отложений на всем протяжении соленосной свиты, причем в неразведанной северо-восточной части месторождения каменная соль, видимо, преобладает над сульфатом натрия. Резюме авторов

49935. **Химическое изучение горячих источников. Каваками** (Kawakami Hiroyasu), Кагаку-но рёйки, Kagaku-no-ryoiki, J. Japan. Chem., 1957, **11**, № 10, 759—767 (японск.)

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 49358, 49989, 50012, 50022. Изотопы 49496. Структура, состав и св-ва минералов 49374, 49391, 49422. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод и нефти 49980, 49983, 49989, 49992, 49994, 50021, 50027, 50030—50032, 50034, 50039, 51496; 18929Бх. Распределение элементов в природных объектах 18927Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 50023; 18926Бх, 18932Бх. Синтез минералов 49459

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

49936. **О косвенных методах анализа. Блешинский С. В.,** Тр. Ин-та химии, АН КиргССР, 1957, вып. 8, 3—20

Дается определение понятия «косвенные методы анализа» и их классификация. Н. Чудинова

49937. **Ионные равновесия. Их спектрофотометрическое исследование и применение к аналитической химии. Комарь Н. П.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, **18**, 117—142

Кратко изложены результаты ранее опубликованных многочисленных работ автора, посвященных изучению условий определения состава комплексных соединений в различных системах по методу Остромысленского. Рассмотрены различные факторы, ограничивающие или вовсе исключающие возможность использования упомянутого метода, и указаны условия, соблюдение которых необходимо для получения достоверных результатов при определении состава комплекса. Предложены методы одновременного определения констант равновесия и коэф. мол. поглощения компонентов различных систем (рассмотрены системы, осложнённые гидролизом, полимеризацией реагента в водн. р-ре, образованием в водн. фазе многоядерных гидроксо-комплексов и т. д.). Для всех рассматриваемых случаев предложены соответствующие расчетные ф-лы и указан общий подход к расчету различных равновесий, используемых в аналитич. химии. А. Зозуля

49938. **Анализ трехкомпонентных жидких систем. Бурн** (The analysis of three-component liquid systems. Bourne J. R.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 1, 19—23 (англ.)

Обсуждены способы отбора проб, подготовки их к испытаниям и аналитич. методы, применяемые для исследования 3-компонентных жидких систем в промышленных установках. Подчеркнута целесообразность применения метода К. Фишера в сочетании с автоматич. определением конечной точки титрования при определении небольших кол-в воды. При использовании физ. методов наиболее точные результаты получают при графич. изображении приближенной зависимости свойства *P* от состава и точной зависимости ΔP от состава. При применении метода Подбильняка для низкотемпературного фракционирования углеводородных систем погрешность определения не превышает ±0,3 мол.%, а при хроматографии в паровой фазе и газо-жидкостной хроматографии ±1. Приведен расчет чувствительности физ. методов, в частности рефрактометрического, и показано, что наибольшая чувствительность достигается при использовании рефрактометра Пульфриха и интерферометра. Применение рефрактометра Аббе в случае разб. р-ров ведет к существенным погрешностям. Приведена таблица, показывающая достигаемую точность при исследовании тройных смесей различными физ. методами; показано, в частности, что для систем ацетон — $CHCl_3$ — C_6H_6 показатель преломления меняется в зависимости от конц-ии C_6H_6 или ацетона, а плотность — от конц-ии $CHCl_3$. Т. Леви

49939. **О некоторых производных вариамина синего как редоксиндикаторах. Эрдеи, Залаи, Бодор** (Über einige als Redoxindikatoren verwendbare Variaminblauderivate. Erdey L., Zalay E., Bodor E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3-4, 251—258 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1956, 25910.

49940. **Металлохромные индикаторы. III. Получение 3,3′-*бис*-N,N-ди(карбоксиметил)аминометилтимолсульфонфталеина (метилтимолового синего). Кёрбль** (Metalochromní indikátory. III. Příprava 3,3′-bis-N,N-di (karboxymethyl) aminomethylthymolsulfonftaleinu (methylthymolové modři). Körbl Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 7, 1304—1306 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 6, 1789—1792 (англ.; рез. русск.)

Описано получение 3,3′-*бис*-N,N-ди(карбоксиметил)-аминометилтимолсульфонфталеина (метилтимолового синего) (I) или его Na_4-соли, применяемого в качестве металлохромного индикатора. 8 *г* Na-соли иминодиуксусной к-ты нагревают с 50 *мл* лед. CH_3COOH до

растворения, охлаждают и к мутному р-ру прибавляют 9,3 *г* тимолсульфонфталеина и 4 *мл* 37%-ного водн. р-ра CH_2O. Смесь оставляют до следующего дня при комнатной т-ре и затем нагревают 8 час. до 50—60°. Р-ция закончена, если р-р 1 капли реакционной смеси в 50—100 *мл* дистил. воды после прибавления 5 *мл* 1 н. HNO_3 не изменяет своего желтого окрашивания и если тот же р-р, подкисленный 0,5 *мл* 1 н. HNO_3, при прибавлении нескольких капель 0,05 *М* р-ра $Th(NO_3)_4$ окрашивается в чистый синий цвет. Неочищ. Na_4-соль I выделяют из реакционной смеси прибавлением 450 *мл* спирта, отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Неочищ. продукт очищают повторной кристаллизацией из водн. р-ра CH_3COONa при прибавлении спирта. Выход 9—9,5 *г*; черный кристаллич. порошок, растворимый в воде, нерастворимый в органич. р-рителях, разлагается при ~300°. Чистоту препарата можно контролировать хроматографически на бумаге (бутанол-CH_3COOH); Na_4-соль I имеет наиболее низкое значение R_f. Водн. р-р свободного I можно получить на H-катионите. Р-р извлекают бутанолом, который в вакууме выпаривают досуха. Сухой остаток высушивают в вакууме при 100°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 42989. K. Kámen

49941. **Применение эриохромцианина в качестве индикатора в хелатометрии (комплексонометрии). Манолиу** (Eriocromcianina ca indicator în chelatometrie. Manoliu C.), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 716—718 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Предлагается эриохромцианин для использования в качестве индактора при комплексонометрич. определении Mg^{2+} в присутствии Ca^{2+}, а также Cu^{+2} и Fe^{2+}. Получаемые результаты очень точны. Я. Матлис

49942. **Исследования в области замещенных фенилозазонов и фенилгидразонов. I. Влияние отдельных заместителей на индикаторные свойства некоторых фенилозазонов и фенилгидразонов. Чугреева Н. В.,** Ж. общ. химии, 1957, **27,** № 11, 3136—3142

Наличие NO_2-группы в орто-, пара- или одновременно орто- и пара-положении по отношению к NH-группе фенилозазонов и гидразонов сообщает им ясно выраженные индикаторные свойства. NO_2-группа в орто-положении смещает интервал перехода в кислую область, в пара-положении — в щелочную. Накопление NO_2-групп смещает интервал перехода в область низких pH. Переход кислотной формы в щелочную сопровождается батохромным эффектом, особенно ярко выраженным у *п*-нитрофенилозазона диоксивинной к-ты. Введение Br в бензольное ядро не сообщает фенилозазонам и фенилгидразонам индикаторных свойств. Н. Чудинова

49943. **Буферные растворы для измерения pH. Исидзака** (Ishizaka Seiichi), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 12, 579—584 (японск.)

49944. **Применение пропионовой кислоты в качестве растворителя при алкалиметрическом титровании в неводной среде. Эннар, Мерлен** (Emploi de l'acide propionique comme solvant en anhydro-alcalimétrie. Hennart Claude, Merlin Eugène), Chim. analyt., 1958, 40, № 1, 20 (франц.)

Сравнены пропионовая и уксусная к-ты как р-рители для титрования. Т. Леви

49945. **Изменение активности ионов в гетерогенной фазе. Сьерра, Асенси, Санчес-Педраньо** (Modificadores de la actividad ionica en fase heterogenea. Sierra F., Asensi G., Sánchez-Pedreño C.), An. Real. soc. esp. fis. y quim., 1957, **B53,** № 9-10, 607—624 (исп.; рез. англ.)

На основе теории нейтр-ции (РЖХим, 1958, 7518) авторы рассматривают влияние различных факторов, напр. конц-ии добавок KNO_3, спирта и индикатора на переход окраски адсорбционных индикаторов в эквивалентной точке при аргентометрич. титровании. В то время как красители сенсибилизируют галогениды Ag к фотохим. разложению, добавки KNO_3 производят противоположное действие и потому рекомендуются при аргентометрич. титровании 0,001 н. р-ров Cl^- или Br^- и титровании 0,01 н. Ag^+ бромидом по *п*-этоксихризоидину. Добавки KNO_3 также повышают четкость перехода окраски феносафранина при аргентометрич. титровании 0,001 н. р-ра йодида и при обратном титровании. Н. Полянский

49946. **Серийное разделение смесей веществ методом жидкостной колоночной хроматографии. Шлирф** (Serienmäßige Trennung von Stoffgemischen durch Flüssigkeitschromatographie an Säulen. Schlierf Hubert), Z. analyt. Chem., 1957, **159,** № 2, 118—123 (нем.)

Метод объединяет в себе принципы колоночной и бумажной хроматографии. Жидкую хроматограмму (X) получают обычным путем методом распределительной колоночной хроматографии (или ионного обмена) на колонках (диам. 1,8 и 40 *см* высотой), заполненных хроматографирующей Al_2O_3 (по Брокману) (и ионообменивающей смолой) и элюируемых после введения смеси разделяемых в-в соответствующим р-рителем. Одновременное получение цветной X на твердом носителе достигается новым оригинальным методом, который заключается в непрерывном равномерном протягивании с помощью синхронного электромотора со скоростью 5 *см/мин* толстой хлопчатобумажной нити (ХБН) сначала мимо выходного отверстия колонки, где эта ХБН смачивается вытекающим из колонки (со скоростью 1 *мл/мин* элюатом (т. е. жидкой X), а затем между расположенных на расстоянии 2 *см* от колонки двух коротких параллельных друг другу и расположенных вертикально ХБН, питаемых из маленького сосуда окрашивающим реактивом, где основная ХБН принимает ту или иную окраску на участках, содержащих разделенные в-ва. Окончательно ХБН наматывается в один ряд (виток к витку) на цилиндрич. барабан, где образует одномерную цилиндрич. X, на которой зоны разделяемых в-в располагаются в виде окрашенных кольцевых полос, разделенных неокрашенными промежутками. Метод проиллюстрирован на примере разделения смеси фенола, крезола и ксилола при элюировании циклогексаном и окрашивания разделенных зон *п*-нитроаналином. Полученная X содержала 6 зон, принадлежащих в порядке расположения: 2,6-ксилолу (синефиолетовая), 2,3-, 2,4- и 2,5-ксилолам (фиолетовая), 3,5-ксилолу (ржаво-коричневая), 3,4-ксилолу и *о*-крезолу (фиолетово-красная), *м*- и *п*-крезолам (красная) и фенолу (цвета киновари). При тщательном контролировании условий элюирования метод допускает применение в серийных анализах. А. Горюнов

49947. **К методике нанесения растворов на хроматографическую бумагу. Харатьян А. М.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 11, 41—43 (рез. узб.)

Рекомендуется наносить р-р исследуемой смеси на маленькие кружочки (диам. 6 *мм*) фильтровальной бумаги, наколотые на иглы, и после высушивания вставлять их в вырезы на полосках хроматографич. бумаги. Проверка способа произведена на смеси 10 аминокислот при элюировании, в восходящем потоке, верхним слоем смеси *н*-бутилового спирта, лед. CH_3COOH и воды, при соотношении компонентов 4 : 1 : 5. Параллельные определения P_f, при указанном и обычном способе нанесения исходного пятна непосредственно на полоску фильтровальной бумаги, дали сходящиеся результаты. В. Анохин

49948. **Применение осциллографической полярографии в количественном анализе. VII. Микроаналитическое определение некоторых металлов. Кальвода** (Použití oscilografické polarografie v kvantitativní analyse. VII. Mikroanalytické stanovení některých kovů. Kalvoda Robert), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 696—703 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ., 1957, 22, № 5, 1390—1399 (нем.; рез. русск.)

Осциллографический метод навязанным током позволяет исследовать поведение деполяризаторов до конц-ии $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ *М*. При электролизе р-ра исследуемого элемента на Hg-катоде образуется амальгама, которую подвергают осциллографич. анализу; при этом металлы переводятся в р-р, что проявляется на кривых $dV/dt = f(V)$. Изучалось поведение Cu, Sn, Bi, Cd, Pb, Tl, In, Zn, Na, K, Ba, Sr и NH_4^+. Описаны аппаратура, условия электролиза (продолжительность, фон) и использование этого метода в практике. Hg-электрод с постоянной поверхностью позволяет проводить определения при конц-ии 10^{-5}—10^{-9} *М*. Открываемый минимум $5 \cdot 10^{-2}$ µ/г при предельном разбавлении 1 : 10⁸. Средняя ошибка определения 3—5%. Сообщ. VI см. РЖХим, 1956, 75328. Р. Zuman

49949. **Аналитические применения ониевых соединений. Сообщение 13. Полярографическое поведение тетрафениларсонийхлорида по отношению к ионам некоторых металлов. Синагава, Мацуо, Накасима** (Shinagawa Mutsuaki, Matsuo Hiroshi, Nakashima Fumito), Когё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr, Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1409—1412 (японск.)

Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 4661.

49950. **Влияние фильтрации на количественные измерения в ультрафиолетовой области. Реккер** (The influence of filtration on quantitative u. v. measurements. Rekker R. F.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 542—547 (англ.)

Спектрофотометрические измерения поглощения некоторых р-ров в области 200—400 *мµ* указывают на существование наложений, происходящих от загрязнений в результате фильтрации р-ров через бумажные фильтры. Для спирт. р-ров этот эффект значительнее, чем для водных. При увеличении числа фильтраций наложение увеличивается, хотя и весьма нерегулярно. При 220 *мµ* оптич. плотность р-ра C_2H_5OH после 12 фильтраций в 3 раза больше, чем после 1 фильтрации. Для воды соответственное увеличение плотности составляет $\sim 1{,}5$. Различные сорта фильтровальной бумаги оказывают разное по величине влияние. Эффект объясняют гидролизом или алкоголизом целлюлозы. Подтверждением этому служит сходное, хотя и более значительное по величине, влияние крахмала. Кроме этого, в той же области наблюдается наложение, происходящее, в результате контакта р-ра с резиной или пластмассами. Б. Львов

49951. **Исследование точности и воспроизводимости спектрофотометрического анализа бинарных систем. III. Зависимость между точностью определения и величиной определяемых концентраций. Свентославская, Валендзяк** (Z badań nad precyzią i dokładnością analizy spektrofotometrycznej układów dwuskładnikowych. III. Zależność pomiędzy precyzją oznaczenia i wielkością oznaczanych stężeń. Świętosławska Janina, Walędziak Hanna), Chem. analit., 1956, 1, № 4, 246—254 (польск.; рез. русск., англ.)

Экспериментально проверена справедливость ранее выведенных ф-л (сообщение II, РЖХим, 1958, 42997), которые выражают зависимость между относительной погрешностью определения конц-ии и коэф. абсорбции для аналитич. длины волн (АДВ), абсорбцией смеси и конц-ми определяемых компонентов. Исследования проводились со смесями р-ров антрацена (I) и карбозола (II) при 292 и 332,5 *мµ*. Применялись две серии р-ров. Первая содержала 1—95% II и соответственно 99—5% I; вторая 0,25—2,0% II и соответственно 99,75—98,0% I. Доказано, что в пределах случайной погрешности эксперим. результаты совпадают с теоретически вычисленными величинами, что подтверждает справедливость выведенных ф-л. Для данных АДВ точность (Т) определения II почти постоянна в области конц-ий 100—80%, от 30 до 10% постепенно уменьшается при 30—10% II, быстро уменьшается при < 10% II. В случае I Т почти постоянна при 100—80%. В области 80—20% I Т постепенно уменьшается, а при > 20% I стремительно уменьшается. Отклонения между эксперим. и теоретич. величинами установлены только при < 10% I. A. Hulanicki

49952. **Рентгеновский эмиссионный спектральный анализ твердых веществ. Бок, Герман** (Röntgen—Emissionsspektralannalyse fester Stoffe. Bock R., Herrmann M.), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 639 (нем.)

Смешение исследуемого в-ва с добавляемым внутренним стандартом производится в виде эмульсии. Размалывались 2 *г* исследуемого в-ва, содержавшего ~ 2% Hg, и тщательно смешивались с 23 *г* жидкого парафина, 7 *г* «эмульгатора STS» (окись этилена) и 50 *мг* Bi (в форме р-ра $Bi(NO_3)_3$). Добавлением нескольких *мг* красителя проверена однородность смеси. Полученная эмульсия исследовалась обычными методами рентгеноспектрального анализа, причем интенсивность линии $Hg \cdot L_{\beta_1}$ сравнивалась с интенсивностью линии стандарта $Bi \cdot L_{\alpha_1}$ По сравнению с образцами, приготовленными в виде порошков или таблеток, полученные образцы обеспечивают наилучшую воспроизводимость анализа. Л. Смирнов

49953. **Происхождение фона в спектре угольной дуги. Русо, Смит** (Die Herkunft des Untergrundes im Kohlebogen-spektrum. Roes R. L., Smit J. A.), Proc. Colloqium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 119—124. Diskuss., 124 (нем.; рез. англ.)

Влияние фона спектра растет с уменьшением интенсивности линий, при очень малых конц-иях элементов он определяет границу обнаружения. Исследование фона в УФ-области спектра от 3500 до 2300А показало, что большая часть его состоит из спектра многочисленных полос. В области 3500—2900 А находится ряд полос CN, интенсивность которых растет с увеличением силы тока. Эти полосы усиливаются в атмосфере N_2 и исчезают в CO_2. Часть фона в этой области происходит от N_2. Сильные полосы у 3371 и 3159 А обнаруживают интенсивную ротационную структуру. В области 3100—2800А появляются слабые полосы OH. Они усиливаются во влажном воздухе. В более далекой области наблюдается γ-система полос NO (2722; 2680; 2596; 2370А и др.), имеющих растянутую ротационную структуру. Эти полосы полностью исчезают в атмосфере N_2 или CO_2. Таким образом, фон от дуги состоит из полос N_2, NO и, вероятно, O_2; значительно менее интенсивен фон от полос CN и OH. Применение защитной атмосферы из CO_2 или N_2 уменьшает число полос, но в CO_2 взамен исчезнувших появляются другие, и хотя фон становится равномернее, это не приносит большой пользы. В атмосфере N_2 фон несколько усиливается в области 3500—2900 А (полосы CN и N_2), но в пределах 2900—2300 А полосы почти исчезают. Значительное уменьшение скорости выгорания пробы в N_2 может быть компенсировано посредством спец. конструкции электрода. В. Борзов

49954. **О фоне в спектре угольной дуги и его значении для спектрального анализа. Голлинг** (Über

den Untergrund im Spektrum des Kohlebogens und seine Bedeutung für die Spektralanalyse. Golling E.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 125—132. Diskuss., 132—133 (нем.; рез. англ.)

Обсуждаются физ. процессы, приводящие к возникновению фона, его распределение в спектре в зависимости от состава плазмы. Граница не зависящего от частоты сплошного фона ν_g определяется расположением термов в атоме. Различают 3 типа расположения термов. У 1-го типа элементов независимое от частоты излучение находится в ИК-области (щел., щел.-зем. и частично элементы III группы). У 2-го типа это излучение распространяется от ИК-области до 4000 A (IV—VII группы и несколько элементов из III группы). К элементам 3-го типа относятся переходные элементы, отличающиеся густой структурой термов. Независимый от частоты фон у них распространяется далеко в УФ-область. Интенсивность фона оценивалась по изменению чувствительности обнаружения Mg по линии Mg II 2795,5 A в в-вах с различной основой. Исследование проводилось в дуге постоянного тока при токе короткого замыкания 13 *а* и дуговом промежутке 9 *мм*. Электроды имели форму, предложенную Гарвеем. Навеска пробы помещалась в электрод, служивший анодом. За меру чувствительности обнаружения принята конц-ия Mg в пробе (*K*), при которой отношение интенсивности линии к фону равнялось 0,5. В качестве основного в-ва были исследованы 22 элемента. Сопоставление величины ионизационного потенциала и т-ры кипения этих элементов с *K* показывает, что не существует связи между повышающейся т-рой дуги и *K*. Но *K* зависит от того, к какому типу расположения термов относится основной элемент. Так, для элементов 1-го типа *K* меняется (в десятитысячных долях %) в интервале 2,4—7,0 для 2-го типа 3—13, для 3-го типа 8—80. Поэтому в случае основного в-ва с богатым спектром и большим фоном (напр., Fe, U, редкие земли) можно введением буфера — элемента с простой структурой термов и низким ионизационным потенциалом — достичь уменьшения интенсивности сплошного фона и повысить чувствительность анализа. В. Борзов

49955. **Соотношение между процессами на электродах и спектральной эмиссией. Штернберг** (Correlation between the processes on the electrodes and the spectral emission. Sternberg Z.), Proc. Colloquium Spectrocsopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 217—221. Discuss., 221 (англ.)

Осциллографические измерения тока и напряжения в дуге постоянного тока между Cu-электродами показывают, что изменения тока дуги складываются из медленных ($\sim$ 300 μсек.) и быстрых ($\sim$ 30—60 μсек.) бросков. При этом большие колебания происходят в результате перемещения катодного пятна, тогда как малые броски соответствуют образованию капель расплава на поверхности катода. Действительно, измерения размеров катодных пятен дают для прерывистой дуги с пиковыми токами 20—40 *а* величину плотности тока $\sim 10^6$ *а/см*^{2}. Расчет выделяющейся энергии для указанной плотности тока показывает, что если пренебречь переносом тепла в окислившемся слое поверхности электрода, то кол-во выделившегося тепла достаточно для расплавления участка поверхности глубиной 10^{-3} *см*. Прямое наблюдение таких малых капель расплава затруднительно. Таким образом, перенос в-ва в аналитич. промежуток проходит через стадию образования капли расплава. Поэтому качество поверхности образца сильно отражается на характере возбуждаемых спектров. Этим объясняются значительные ошибки при анализе металлов, даже с совершенными генераторами. Большую точность анализов, по мнению автора, можно достичь, применяя разряд в инертной атмосфере при пониженном давлении. Б. Львов

49956. **Эффект испарения в дуге постоянного тока, применяемой в качестве источника света при спектральном анализе порошков. Бейнтема** (Volatilization phenomena in the direct current arc used as a spectrochemical light source for the analysis of powders. Beintema J.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 186—191. Discuss., 191 (англ.)

Пробу смешивают с 24 ч. смеси $Li_2(CO_3)$ и графитового порошка, взятых в отношении 1 : 5. Спектры возбуждают при испарении из канала графитового электрода, включенного анодом. Сверху пробы насыпают слой графита, предотвращающего разбрасывание пробы в момент зажигания дуги. Внутренним стандартом служит Li. Анализ различных по хим. и физ. свойствам порошков ведут по синтетич. эталонам с ошибкой в воспроизводимости < 10%. В течение времени происходит значительное смещение градуировочных графиков для большинства элементов в результате постепенного изменения условий испарения образца, выражающегося в изменении времени испарения отдельных элементов пробы. Это, в свою очередь, в результате эффекта Шварцшильда отражается на величине почернений линий. Смещения графиков заметнее для легколетучих элементов как наиболее чувствительных к небольшим изменениям в режиме испарения. Для труднолетучих элементов (Zr) эффект Шварцшильда наименее заметен. Чтобы стабилизировать условия испарения, обращают особое внимание на соблюдение размеров канала. Найдено, что тонкие стенки канала способствуют более равномерному испарению пробы. Кроме того, поверх пробы насыпают в канал слой графитового порошка в 2 *мм*, поскольку утолщенный слой легче воспроизводится от одного измерения к другому. Б. Львов

49957. **Об использовании при спектральном анализе расчетного прибора с прямым отсчетом. Буркхардт** (Über die Vorteile eines Auswertegerätes bei Spektralanalysen mit Direktablesung. Burkhardt Ch.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 84—88 (нем.)

Описан прибор, ускоряющий и уточняющий анализ. Рассмотрены различные случаи корректировки. Сдвиг градуировочных графиков рекомендуют учитывать контрольным эталоном. Влияние, связанное с изменением содержания основного элемента, и влияние третьих составляющих учитывают коэф. корректировки, которые находят эмпирически по образцам с разным содержанием составляющих. В случае непрямолинейности графиков и значительных изменений формы и массы проб вводят дополнительные корректировочные коэф. Прибор состоит из сменной линейки, на которую наносятся шкалы конц-ий для всех элементов данного сплава. Ниже расположена корректировочная диаграмма, состоящая из семейства прямых, направленных в одну точку. Каждая прямая представляет величину относительной интенсивности и отличается от соседней на 0,01. Сбоку по вертикали наносится шкала корректирующего фактора. Общий корректирующий фактор равен произведению всех коэф. корректировки. Построение шкалы конц-ий и корректировочной диаграммы производится из данных градуировочных графиков, построенных по соответствующим эталонам. В работе приводится пример расчета при анализе тройного сплава Pb-Sb-Sn. В. Борзов

49958. **«Усиления» и «ослабления» в спектральном анализе. Исследование связи между энергией источника и потенциалом возбуждения линий элементов. Аналитические выводы. Гацци** (Les «exaltations»

et les «atténuations» dans l'analyse spectrochimique. Étude en relation avec l'énergie de la source et le potentiel d'excitation des raies des éléments. Déductions analytiques. Gazzi Vittorio), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 134—139 (франц.; рез. англ.)

В серии опытов определяемыми элементами, конц-ия которых изменялась в 10—40 раз, служили K, Ti и Zn, основными в-вами — C (графит), Pb, K, Na и Zn. Спектры возбуждали в дуге постоянного тока или в конденсированной искре. Об изменении относительной интенсивности судили по величинам ΔS. В результате исследований установлено, что усиление и ослабление интенсивностей линий элемента при изменении состава пробы (но при постоянной его конц-ии и прочих равных условиях) зависят от потенциала возбуждения основного в-ва. С увеличением потенциала возбуждения основы растет энергия источника и возбуждают линии с высоких энергетич. уровней, с уменьшением происходит обратное. В связи с этим для избежания ошибок при качеств. анализе необходимо учитывать изменение чувствительности линий в зависимости от состава проб, а в колич. анализе следить за тем, чтобы основы эталонных смесей и образцов имели сходный состав. Т. Гуревич

49959. **Метод повышения чувствительности при спектрохимическом анализе растворов на угольных электродах.** Хафтка (Eine Methode zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit bei spektrochemischen Lösungsanalysen auf Kohleelektroden. Haftka F. J.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 382—385. Diskuss., 385 (нем.; рез. англ.)

Из спец. графита National изготовляют цилиндр диам. и высотой 4 *мм* и нагревают его до 105°, помещая на поверхность из кварца или Pt. 0,01 *мл* анализируемого р-ра наносят микропипеткой на поверхность цилиндра. Жидкость почти моментально проходит вглубь графита. Через 1 мин. цилиндр переворачивают основанием вверх и наносят на его поверхность трижды по 0,01 *мл* 0,1 н. р-ра HCl. Подсушенный цилиндр переносят в отверстие нижнего угольного электрода глубиной 2 *мм*. Верхним электродом служит заточенный уголь диам. 6 *мм* с углом при вершине 60°. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при 4—5 *а* с дуговым промежутком 2—3 *мм*. Электрод с цилиндром включают анодом. Спектр фотографируют на дифракционном спектрографе ARL с ~ 10 000 штрихами на см. Чувствительность анализа повышается не менее чем в 10 раз, свободно обнаруживается 0,001 γ Mn. Успех зависит от сорта графита, который должен иметь максим. всасывающую способность. В основе описанного приема находятся процессы, аналогичные хроматографическим. В итоге все в-во концентрируется в верхнем тонком слое графита и почти без потерь поступает в дуговой разряд. Г. Кибисов

49960. **Влияние электрических параметров прерывистой дуги постоянного тока на распределение спектральной энергии вдоль аналитического промежутка.** Билс (The influence of the electrical parameters of an intermittent d. c. arc unit on the distribution of spectral energy across the analytical gap. Bills K. M.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 282—288. Discuss., 288 (англ.)

При наблюдении излучения в различных типах прерывистых разрядов обнаружено при определенных электрич. параметрах усиление свечения вблизи катода, аналогично катодному усилению для непрерывной дуги постоянного тока. Исследовали разряды с продолжительностью разряда 0,3—3 мсек. с пиковыми токами 40—420 *а*, так что общая энергия, выделяющаяся в промежутке для каждого типа разряда, была приблизительно одинаковой. Максимум эмиссии линий металла во всех случаях наблюдается вблизи поверхности образца. Колич. измерения показывают, что при использовании ограниченных участков дугового разряда с целью увеличения чувствительности методики ошибка, характеризующая воспроизводимость, увеличивается в 2 раза по сравнению с обычным экспонированием всего разряда. При уменьшении времени разряда и возрастании пикового тока, т. е. при переходе от дугообразного разряда к искровому, излучение распределяется вдоль аналитич. промежутка более равномерно. При включении образца анодом происходит уменьшение интенсивности излучения в 4—10 раз. Указанные эффекты можно частично объяснить различием в скоростях выбрасывания струи паров анализируемого образца в аналитич. промежуток. Для искровых режимов скорость значительно больше, чем для дуговых; при включении образца анодом больше, чем при включении катодом. Предполагают, что влияние состава пробы для прерывистой дуги постоянного тока проявляется в различной степени окисления поверхности образца и тем самым в изменении электронной эмиссии из катода. Б. Львов

49961. **Высокочастотный факельный разряд как источник света для спектрального анализа.** Бэдэрэу, Джурджа, Джурджа, Труция (Hochfrequente Fackelentladung als Spektralquelle. Bădărău E., Giurgea M., Giurgea Gh., Truţia A. T. H.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 441—447. Diskuss., 447 (нем.)

Установка состоит из распылителя для введения исследуемого р-ра в факел и устройства для получения разряда. Воздух подают при 1,8 *атм* по трубке диам. 0,4 *мм*, по другой трубке диам. 0,2 *мм* засасывается р-р и распыляется воздухом. Баллон распылителя соединен в верхней части с цилиндрич. сосудом, в дно которого введен металлич. электрод со сменной Ni-иглой. Верхний электрод, укрепленный в том же сосуде, имеет цилиндрич. форму. Разряд питается от высокочастотного генератора при частоте 43 *Мгц*, длина факела 18 *см*. Щель освещается факелом в области 0,5—3 *см* над электродом. Спектры фотографируют на спектрографах Фюса (видимая область) и Е-31 Хильгера (УФ-область). Чувствительность обнаружения элементов в факеле сравнивают с данными Люндегорда, полученными при возбуждении в воздушно-ацетиленовом пламени. В факельном разряде трудно возбуждаются спектры лишь щел. металлов, чувствительность для многих других элементов выше, чем в пламени. Это согласуется с более высокой т-рой факела, равной 3500—4000°. Воспроизводимость результатов проверена на р-ре $BaCl_2$. Рассеяние отдельных измерений невелико. Введение легко ионизируемых элементов изменяет условия возбуждения в разряде, снижает интенсивность излучения всего спектра. Приведена схема генератора. Подробное описание факельного разряда см. Попов Л. В. и др., Уч. зап. Гос. Казанск. ун-та, 1950, **110**, 8. В. Борзов

49962. **Циановое пламя в качестве спектрального источника (краткое изложение).** Валли (The cyanogen flame as a spectrochemical source. (Summary). Vallee B. L.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 49. Discuss., 495 (англ.)

Высокая т-ра цианово-кислородного пламени позволяет возбуждать спектры не только щел. и щел.-зем. элементов, но и спектры сравнительно трудно возбудимых элементов. Однако автору не удалось наблюдать спектр Zn, поскольку потенциалы возбуждения его чувствительных линий слишком высоки. Качеств.

наблюдения показывают, что чувствительность определения в ряде случаев очень высока. Б. Львов

49963. Различные помехи в пламенной спектрометрии и их исключение при помощи нормализаторов. Фишер, Дойва (Die verschiedenartigen Störungen in der Flammenspektrometrie und ihre Ausschaltung durch Normalisatoren. Fischer J., Doiwa A.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 28—34. Diskuss., 34 (нем.)

Для подавления влияния валового состава пробы и упрощения эталонирования прибавляют в эталоны и в анализируемый р-р в-ва, исключающие ошибки от сдвига равновесий диссоциации и ионизации в пламени и от изменения физ.-хим. свойств р-ров, в связи со способностью их к распылению. Нормализаторами являются соли Cs, Rb и K, снижающие степень ионизации. Нормализатором физ.-хим. свойств является H_2SO_4. Конц-ии нормализаторов находят экспериментально. Неустранимые добавками уменьшения излучения происходят от образования термически стойких соединений, таких как алюминат Ca или LiOH. Действуют на Ca, но в меньшей степени, B, Fe, Cr, Mn, W, Mo и U. Т. Гуревич

49964. Пламеннофотометрическое исследование молекулярных спектров. I. Пламеннофотометрическое поведение солей меди. Пунгор, Конкой-Теге (Flammenphotometrische Untersuchung der an Molekülbanden gemessenen Emissionen. I. Flammenphotometrische Eigenschaften der Kupfersalze. Pungor E., Konkoly Thege I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1-2, 1—7 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 23373.

49965. Успехи технического газового анализа. I. II. Масс-спектрометрия. Хунсман (Fortschritte der technischen Gasanalyse. I. II. Massenspektrometrie. Hunsmann W.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 4, 133—147; № 9, 357—371 (нем.)

Обзор. А. Гусев

49966. Анализ остаточных газов, не сжижающихся при очень низких давлениях. Амуаньон, Монгоден (L'analyse des gaz résiduels subsistant aux très basses pressions. Amoignon J., Mongodin G.), Vide, 1957, 12, № 71, 371—376 (франц., англ.)

Для анализа газов, не переходящих в жидкое состояние при очень низких давлениях ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст.), сконструирован спектрометр типа циклотрона, в котором источник возбуждения ионов, отклоняющее устройство и антикатод расположены непосредственно в среде анализируемого газа и в котором рабочее давление точно соответствует давлению в изучаемом пространстве. Приведена схема спектрометра, описан способ включения насоса, метод калибровки спектрометра и результаты анализа остаточных газов. При предельной степени разрежения, создаваемой насосом, с помощью описанного спектрометра были обнаружены пары H_2O, CO_2 и N_2. Установлено, что насосы с металлич. прокладками могут создавать в 10 раз большее разрежение, чем аналогичные насосы с резиновыми прокладками. Метод и прибор применимы для анализа остаточных газов в камере ускорения протонного синхротрона. Т. Леви

49967. Применение радиоактивности в химическом анализе. 1, 2. Шёнфельд, Брода (Die Anwendung der Radioaktivität in der chemischen Analyse. 1, 2. Schönfeld T., Broda E.), Atompraxis, 1957, 3, № 3, 77—80; № 6, 217—221 (нем.)

Современное состояние вопроса. А. Бусев

49968 К. Качественный химический анализ. Эфендиев Т. (Вэсфи кимя анализи. Эфэндиев Т., Бакы, Азэрнэшр, 1957, 307 сэh., Шэкилли, 8 руб.) (азерб.)

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

49969. Применение электронного микроскопа для микрохимического анализа. Землянова Л. И., Кушнир Ю. М., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1083—1087

Электронный микрокристаллоскопич. метод, примененный ранее для анализа ионов Cu, Mn, Ni и Fe (Землянова Л. И., Кушнир Ю. М., Заводск. лаборатория, 1952, 18, 8), использован для анализа Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+} и SO_4^{2-}. Исследования проводили на магнитном микроскопе УЭМ-100 (при увеличении в 10—12 тысяч раз и анодных токах $\leqslant 20$ μ) и электронографе ЭГ-100. Для приготовления образцов для электронномикроскопич. исследований применяли метод выделения кристаллов на коллоидиевой пленке, основанный на диффузии ионов через поры пленки. В кристаллизатор наливали исследуемый р-р ($\leqslant 0,1$ н.), на поверхность р-ра наносили коллоидиевую пленку и на пленку помещали 1 каплю реактива; при взаимодействии реактива с исследуемым ионом образуются характерные кристаллы. Затем пленку промывали, наносили на объектные сетки и рассматривали в электронном микроскопе. Установлено, что кристаллы характерной формы образуются при взаимодействии Co^{2+} с ($\geqslant 10^{-3}$) $H_2C_2O_4$ (в скобках указаны предельные определяемые конц-ии катионов в *г-ион/л*), Zn^{2+} ($\geqslant 10^{-5}$) с антраниловой к-той, Cd^{2+} ($\geqslant 10^{-5}$) с $K_3Fe(CN)_6$, Mg^{2+} ($> 10^{-4}$) с Na_2HPO_4 и CsCl, SO_4^{2-} ($\geqslant 10^{-8}$) с $BaCl_2$. Приведены микрофотографии полученных кристаллов. Установлена возможность обнаружения всех указанных ионов при их совместном присутствии (если конц-ия этих ионов $\leqslant 10^{-3}$ *г-ион/л*), а также возможность обнаружения примесей этих ионов в р-рах солей Zn и Cd. Образцы для электронографич. исследований на пропускание готовили также на коллодиевой пленке, на которую предварительно в вакууме напыляли слой Cd или Zn; затем пленку опускали в исследуемый р-р и наносили на сетки. При исследовании на отражение в исследуемый р-р помещали пластинки металлич. Zn или Cd, промывали и рассматривали в электронографе. Для изучения формы кристаллов в момент их образования (пока форма их еще не успела измениться под действием электронного пучка) использован метод отпечатков: на коллодиевые пленки с кристаллами напыляли слой кварца, пленку растворяли и рассматривали в электронографе кварцевый отпечаток. Метод отпечатков использован при изучении структуры сплавов; для этого на металлографич. шлиф наносили реактив, через некоторое время реактив смывали погружением шлифа в воду, шлиф просушивали и наносили на него кварцевую пленку, которую затем рассматривали в электронном микроскопе. Этим способом установлено, напр., что Ni в сплаве А-35 распределяется неравномерно по всем зернам. Р. Моторкина

49970. Идентификация галогенидов и сульфатов в субмикроновых частицах. Тафтс, Лодж (Chemical identification of halide and surfate in submicron particles. Tufts Barbara J., Lodge James P., Jr), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 300—303 (англ.)

Разработан электронномикроскопич. метод идентификации отдельных пылевидных частиц галогенидов (Г) и сульфатов (С) по их специфич. р-циям. Анализируемую пробу, содержащую частицы Г, в чашке Петри смачивают 5%-ным р-ром $Hg[SiF_6]$ (слегка подкисленным HF), избыток реактива удаляют диализом и промывают водой; в присутствии Г под электронным микроскопом наблюдают специфич. кристаллич. образования, характерные только для частиц Г (при-

веденены снимки). При идентификации частиц C пробу смачивают на предметном стекле 1 каплей насыщ. р-ра $Ba(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ (слабо подкисленного HNO_3); в присутствии C появляются скопления мелких куб. кристаллов, которые образуются только при взаимодействии реактива с частицами C. Установлено, что величина кристаллич. образований, появляющихся после проведения капельной р-ции, прямо пропорциональна размерам исходных частиц Г или C. Метод позволяет идентифицировать частицы Г $\geqslant$ 50 A и частицы C $\geqslant$ 1000 A. А. Немодрук

49971. Новые цветные реакции фталеинкомплексона. Белчер, Лионард, Уэст (New colour reactions of phthaleincomplexone. Belcher R., Leonard M. A., West T. S.), Chemistry and Industry, 1958, № 5, 128—129 (англ.)

Вопреки утверждениям об отсутствии цветных р-ций фталеинкомплексона (I) с тяжелыми металлами (Schwarzenbach G. Complexometric titrations. London, 1957, 40), установлено, что I в аммиачной среде образует окрашенные в пурпурно-красный цвет комплексы с Mn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} и Ag^+. Pb^{2+} с I в р-ре NaOH образует слабо окрашенный комплекс, который при добавлении комплексона III (II) разрушается с выделением I, принимающего характерную для него при данных условиях pH красную окраску. V(4+), V(5+), Co^{2+} и Ga^{3+} образуют с I комплексы, сообщающие р-рам пурпурно-розовую окраску. Tl^+ с I взаимодействует с образованием комплекса, окрашенного в интенсивный синевато-пурпурный цвет. Для Cd^{2+} и Mn^{2+} разработан комплексометрич. метод титрования р-ром II с применением I в качестве индикатора. При определении Cd^{2+} к 25 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 4 капли 0,5%-ного р-ра I, 2 капли 0,1%-ного р-ра ксилольного цианолового FF, 5 капель 0,1%-ного р-ра диметилового желтого (в качестве внутреннего светофильтра для усиления индикаторного перехода), 5 *мл* буферного р-ра с pH 10 (54 *г* NH_4Cl и 550 *мл* конц. р-ра NH_4OH в 1 *л* р-ра), 5 *мл* C_2H_5OH и титруют 0,02 *M* р-ром II до перехода розовато-лиловой окраски в зеленую. При титровании Mn^{2+} прибавляют избыток р-ра II, который затем оттитровывают обратно 0,02 *M* р-ром $MnSO_4$. А. Немодрук

49972. Изучение косвенных применений радиоактивных ядер в аналитической химии. Пуркаястха, Вернекер (On the study of indirect application of radioactive nuclei in analytical chemistry. Purkaystha B. C., Verneker V. R. Pai), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 487—493 (англ.)

Описан косвенный метод определения Ag^+ и J^- с помощью радиоактивного J^{131} в качестве индикатора, основанный на следующем принципе. К исследуемому кислому р-ру Ag^+ прибавляют 2- или 3-кратный (по отношению к кол-ву Ag) избыток J^- в виде р-ра KJ, меченного J^{131}. Образовавшийся AgJ соосаждают с фосфатом Zr, который является превосходным носителем для AgJ и количественно соосаждает AgJ даже за пределами произведения растворимости. Кол-во присутствовавшего в р-ре Ag вычисляют по уменьшению активности J^{131} в фильтрате. В присутствии известного кол-ва Ag при тех же условиях может быть определено и неизвестное кол-во J^-. Статистич. ошибка определения даже 1 γ Ag составляет всего ±2% при продолжительности одного определения 0,5 часа. Авторы считают, что при подборе подходящего носителя описанным косвенным методом может быть достигнут значительно более низкий определяемый минимум, чем при применении метода радиометрич. титрования. Косвенный радиохим. метод может быть применен также и для определения слабоосновных элементов путем проведения гидролиза их солей с помощью смеси JO_3^--J^-. Так, напр., этим методом 40 γ Al можно определить с очень высокой точностью в течение 2 час. А. Горюнов

49973. Изучение восстановительного действия серебра и ртути на фосфорновольфрамовый реактив (реактив Фолина). Константинеску, Драгомиреску, Оцеляну, Беркович (Contribuţii la studiul acţiunii reducătoare a argintului şi mercurului asupra reactivului fosfo-wolframic (R. Folin). Constantinescu D. Gr., Dragomirescu Maria G., Oţeleanu-Rodica, Bercovici S. A.), Studii şi cercetări chem., 1957, 5, № 3, 469—485 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что металлич. Ag и Hg, а также их золи в кислой среде восстанавливают фосфорновольфрамовую к-ту в присутствии в р-ре одного из следующих ионов: J^-, Br^-, SCN^-, CN^-, Cl^- и F^-; развивающаяся при этом голубая окраска следует закону Бера при конц-иях Ag 3—20 γ/*мл* и Hg 4—28 γ/*мл*. Интенсивность окраски не изменяется в течение 1 часа. Скорость восстановления возрастает с повышением т-ры и конц-ии активирующих ионов и уменьшается в ряду: J^- — Br^- — SCN^- — CN^- — Cl^- — F^-. При фотометрич. определении Ag^+ и Hg_2^{2+} (Hg^{2+}) 1—2 *мл* анализируемого р-ра, содержащего эти ионы, обрабатывают 40%-ным р-ром CH_2O (1 *мл*) в присутствии 0,4 *мл* 33%-ного NaOH, к образовавшемуся золю прибавляют 0,4 *мл* 30%-ной H_3PO_4, 1 *мл* реактива Фолина (10 *г* Na_2WO_4, 10 *мл* H_3PO_4, уд. в. 1,75, и 75 *мл* воды кипятят 2 часа с обратным холодильником и после охлаждения разбавляют водой до 100 *мл*) и 1 *мл* р-ра KJ (2%-ного для Hg и 50%-ного с содержанием 2% NaOH для Ag) разбавляют водой до 10 *мл* и фотометрируют со светофильтрами S 66 и S 72 для Hg и Ag соответственно. При определении Hg_2^{2+} (Hg^{2+}) для ускорения р-ции восстановления анализируемые р-ры необходимо нагревать на водяной бане в течение 1—2 мин. Б. Маноле

49974. Определение свободных кислот в присутствии гидролизующихся ионов. Буман, Эллиотт, Кимбалл, Картан, Рейн (Determination of free acid in the presence of hydrolyzable ions. Booman Glenn L., Elliott Maxine C., Kimball Robert B., Cartan Fred O., Rein James E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 284—287 (англ.)

Разработан метод микроопределения свободных к-т (HNO_3, H_2SO_4) в р-рах, содержащих гидролизующиеся ионы, с применением $K_2C_2O_4$ в качестве маскирующего реактива. К 15 *мл* 8%-ного р-ра $K_2C_2O_4$ добавляют 0,5 *M* $H_2C_2O_4$ для установления необходимого pH (5,3—6,7), 0,200 *мл* анализируемого р-ра и титруют р-ром NaOH до первоначального значения pH. При определении свободной HNO_3 в 1,5 *M* $Al(NO_3)_3$ (конц-ия HNO_3 1 н.) средняя ошибка составляет 0,4%. При определении свободной HNO_3 в конц-иях 0,1—2,0 н. в р-рах, содержащих $Al(NO_3)_3$ (1 *M*), $UO_2(NO_3)_2$ (0,01 *M*) и $Hg(NO_3)_2$ (0,01 *M*), средняя ошибка не превышает 0,02 н. Хорошие результаты получены при определении свободных к-т в смесях, содержащих Zr^{4+}, Al^{3+}, F^- и NO_3^-, а также Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} и NO_3^-. Установлено, что с применением $K_2C_2O_4$ можно также в присутствии гидролизующихся ионов определять свободные основания; в этом случае в качестве титранта используют р-р к-ты. А. Немодрук

49975. Комплексометрическое титрование меди и других металлов в смеси. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (краситель) как индикатор. Чжэн (Complexometric titration of copper and other metals in mixture. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (dye) as indicator. Cheng K. L.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 243—245 (англ.)

Разработан метод комплексометрич. титрования Cu,

а также Zn, Cd или Ni в присутствии Cu с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (I) (РЖХим, 1956, 7034) в качестве индикатора. При определении Cu pH анализируемого р-ра (содержащего $\leqslant$ 0,5 ммоля Cu) устанавливают на уровне 2,5, разбавляют водой до $\sim$ 75 *мл*, прибавляют 25 *мл* диоксана или CH_3OH (для повышения резкости перехода окраски р-ра в конце титрования), 6 капель 0,1%-ного р-ра I и титруют 0,02 *М* р-ром комплексона III (II) до перехода красной окраски р-ра в желтую или желто-зеленую (при больших кол-вах Cu). При определении Zn или Cd в присутствии Cu pH р-ра устанавливают на уровне 5—6, прибавляют $Na_2S_2O_3$ до исчезновения окраски р-ра (обусловленной присутствием Cu^{2+}), разбавляют водой до 50—100 *мл*, прибавляют 6 капель 0,1%-ного р-ра I и титруют 0,02 *М* р-ром II до перехода розовой окраски р-ра в желтую. Cu^{2+} при этом восстанавливается с помощью $Na_2S_2O_3$ до Cu^{+} (образующей менее прочный комплекс с I, чем с $Na_2S_2O_3$) и титрованию Zn или Cd не мешает. В другой аликвотной порции р-ра в отсутствие $Na_2S_2O_3$ титруют сумму Zn и Cu или Cd и Cu; содержание Cu находят по разности. При определении Ni в присутствии Cu pH р-ра устанавливают на уровне 4, нагревают до 50—70° и далее продолжают анализ, как при определении Zn или Cd. Средняя ошибка определения Zn, Cd и Ni в бинарных смесях с Cu $\leqslant$ 1%; средняя ошибка определения Cu достигает 2,3%. Метод комплексометрич. титрования с использованием I в качестве индикатора успешно применен для определения содержания Zn в бронзе и латуни. А. Немодрук

49976. Одновременное определение железа и алюминия титрованием комплексоном III. Ока, Муто, Вада, Сэйсан кэнкю, 1957, 9, № 7, 303—304 (японск.)

Fe^{3+} в смеси Fe^{3+} и Al^{3+} определяют титрованием р-ром комплексона III при pH 1,5—2,5 в присутствии нескольких капель 0,05%-ного р-ра хромазурола S в качестве индикатора, а Al^{3+} — обратным титрованием избытка комплексона III р-ром Cu^{2+} при pH 5—6 в присутствии того же индикатора. При определении Al^{3+} для получения резкого изменения окраски вблизи точки эквивалентности к титруемому р-ру прибавляют немного дихлорбензола и CCl_4. Ким Су Ен

49977. Новый метод титриметрического определения оксихинолинатов магния и алюминия. Пауэрс, Дей, Андервуд (New titrimetric determinations of magnesium and aluminum oxinates. **Powers** Robert H., **Day** R. A., Jr, **Underwood** A. L.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 254—256 (англ.)

Разработан метод титриметрич. определения оксихинолината Al (I) и оксихинолината Mg (II), имеющих важное аналитич. значение. При определении пробу I растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH и титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в лед. CH_3COOH. В случае потенциометрич. определения конечной точки титрования (КТТ) средняя ошибка (СО) составляет $\sim$0,6% при 6—33 *мг* и $\sim$2,3% при 0,9—6 *мг* **I**. В случае фотометрич. определения КТТ СО составляет $\sim$0,8% при 0,9—7,5 *мг* I. Р-ры II в лед. CH_3COOH не обладают оптич. плотностью, достаточной для фотометрич. определения КТТ; кривые потенциометрич. титрования также выражены нечетко. Вследствие этого **II** растворяют в 2 *М* HCl, р-р нейтрализуют 6 *М* р-ром NH_4OH до pH 3,8, прибавляют ацетатный буферный р-р с pH 3,8, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 2 *г* KJ и титруют 0,1 *М* р-ром $Cu(NO_3)_2$. КТТ определяют по методу с резкой конечной точкой. При титровании 5,6—24,9 *мг* II СО составляет $\sim$0,6%. Определение КТТ обычным амперометрич. методом дает несколько худшие результаты (СО при титровании 4—6,6 *мг* **II** составляют $\sim$1%). А. Немодрук

49978. Флуорометрический анализ. V. Определение галлия при помощи оксихинальдина. VI. Определение галлия, индия и бериллия методом последовательного экстрагирования хлороформом в форме комплексов с оксихинальдином. Исибаси, Сигэмацу, Нисикава (**Ishibashi** Masayoshi, **Shigematsu** Tsunenobu, **Nishikawa** Yasuharu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1139—1143; 1143—1146 (японск.)

V. Р-р комплексного соединения Ga с оксихинальдином в $CHCl_3$ обнаруживает зеленую флуоресценцию, соответствующую 450—580 *мμ*, причем интенсивность флуоресценции пропорциональна конц-ии Ga. Определяемая конц-ия 1—30 γ Ga в 50 *мл* $CHCl_3$; ошибка определения ±0,2 γ Ga. Определению мешают Cu, In, Tl и лимонная к-та.

VI. Комплексные соединения Ga, In и Be с оксихинальдином экстрагируют хлороформом при различных pH (соответственно при pH 3,9; 5,5 и 8,1) и определяют флуорометрически. Таким путем можно определять до 10 γ Ga, 100 γ In и 5 γ Be в 50 *мл* $CHCl_3$. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51578. Ким Су Ен

49979. Определение свинца и цинка при помощи комплексообразующих реактивов. — Юсэ цзиньшу, 1957, № 10, 35—41 (кит.)

Изложены теория и принципы комплексометрич. определения катионов и маскирующего действия некоторых реактивов. Описан метод определения Pb и Zn в рудах. 0,2—0,35 *г* анализируемой пробы растворяют при нагревании в 10 *мл* конц. HNO_3, выпаривают до полного удаления окислов N, прибавляют несколько капель жидкого брома, выпаривают для удаления избытка Br_2, прибавляют 30—40 *мл* воды, нейтрализуют аммиаком до выделения $Fe(OH)_3$, которую растворяют в 1 капле конц. HNO_3, добавляют еще 0,5—1 *мл* конц. HNO_3, 1—2 *г* аскорбиновой к-ты, 2 *г* лимонной к-ты, 10—12 *мл* 20%-ного р-ра KCN, 20 *мл* конц. NH_4OH, 5 *г* NH_4F, 15 *г* CH_3COONH_4, нагревают до кипения, охлаждают, прибавляют 5 *мл* свежеприготовленного р-ра Mn-соли комплексона II (I) (к 5 *мл* 0,5 *М* комплексона II прибавляют 50 *мл* аммиачного буферного р-ра — 10 *г* NH_4Cl + 100 *мл* NH_4OH + вода до 1 *л*, небольшое кол-во аскорбиновой к-ты, 6—8 капель 0,4%-ного спирт. р-ра эриохромового черного Т и титруют 0,05 *М* р-ром $MnSO_4$ до красно-фиолетовой окраски), 6 капель р-ра эриохромового черного Т и титруют 0,05 или 0,025 *М* р-ром **I** (определяют Pb). Затем к этому же р-ру прибавляют небольшое кол-во формалина и снова титруют р-ром **I**. Эту операцию повторяют до тех пор, пока прибавление формалина не перестанет вызывать изменение окраски р-ра в красно-фиолетовую (общее кол-во формалина $\sim$25—30 *мл*). Описанным методом определяют >1% Pb и >40% Zn в Pb-Zn-рудах. Продолжительность определения Pb и Zn 15—30 мин. А. Петренко

49980. Спектральное определение следовых количеств элементов после предварительного обогащения. Шаррер, Юдель (Spektrochemische Spurenanalyse nach vorheriger Anreicherung. **Scharrer** K., **Judel** G. K.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 377—381. Diskuss., 381 (нем.; рез. англ.)

На примере анализа почвенных вытяжек и удобрений показана возможность повышения точности спектрального анализа путем предварительного обогащения проб. Пробу почвы прокаливают несколько часов при 450°, обрабатывают минер. к-той, переводят в растворимую форму или экстрагируют. Перед обогащением вводят элементы сравнения. Щел., щел.-зем. элементы, Al и Ti связывают в комплекс с сульфосалициловой к-той. Следовые кол-ва элементов осажда-

ют пирролидиндитиокарбаматом Na при pH 4,8 и экстрагируют хлороформом. Для Co, Cu, Mn, Mo, Ni, V элементом сравнения служит Fe, содержание которого в почвенных вытяжках определяют хим. методами. При анализе проб, не содержащих Fe, этот элемент вводят в анализируемый р-р. Для Pb, Sn, Zn элементом сравнения служит Cd. Продукты обогащения выпаривают, озоляют при 450° и остаток подвергают спектральному анализу. Для этого анализируемое в-во смешивают в соотношении 1 : 3 с угольным порошком и вводят в отверстие глубиной 12 *мм* и диам. 2 *мм*, высверленное в графитовом электроде (анод) диам. 3 *мм*. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при 9*а*; межэлектродный промежуток 10 *мм*. Спектры фотографируют на спектрографе Е-478 Хильгера с шириной щели 0,2 *мм* при освещении щели центральной частью дуги от 3-линзового конденсора. Предварительный обжиг 35 сек.; экспозиция 40 сек. Градуировочные графики строят по синтетич. эталонам, по химически проанализированным пробам почвы и методом добавок. Построенные таким образом графики мало отличаются один от другого. Ошибка анализа для Co, Cu, Mn, Mo, Ni и V ±2—5%; для Pb, Zn и Sn ±4—7%.

В. Борзов

49981. **Спектральное определение следовых количеств элементов, загрязняющих спектральные угли, при возбуждении спектра в дуге постоянного тока.** Хегеман, Рюсман (Die quantitative Spektralanalyse von Spuren verunreinigender Elemente in Spektralkohlen im Gleichstrom-Dauerbogen. Hegemann Friedrich, Rüssmann Hans-Heinrich), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, **1957**, 448—456. Diskuss., 456 (нем.; рез. англ.)

Пробы и эталоны приготовляют для лучшего усреднения из 2—3 *г* превращенного в пудру угля марки «RW-Spektral O» и для анализа берут 1/4 ч. навески. В эталоны вводят окиси B, Ti, Si, V, Ca, Cu, Mg, Fe и Al для получения конц-ий $10^{-6}-10^{-1}$%. К пробам и эталонам добавляют 0,1% Bi в форме Bi_2O_3. Электроды изготовляют из безборного графита той же марки в виде стержней диам. 6,5 *мм* и длиной 30 *мм*. Нижний электрод — анод, имеет утоненную часть диам. 4 *мм* и высотой 8 *мм*, в которой высверливается кольцеобразное отверстие так, что в центре остается стержень диам. 1 *мм*. Стержень выступает над уровнем стенок на 1 *мм*. Глубина кольцевого отверстия 4 *мм*. Конец верхнего электрода на длине 4 *мм* утонен до 2 *мм*. В 2 *мм* от утоненной части делают шейку диам. 2 *мм*. В нижний электрод помещают 15 *мг* пробы. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 8—8,5 *а*, межэлектродный промежуток 5 *мм*, предварительный обжиг до 30 сек., экспозиция 30—90 сек. Спектры фотографируют на среднем спектрографе с шириной щели 0,01 *мм* и с трехступенчатым ослабителем. Определение производят визуально по методу Аддинка (Addink N. W. H., Spectrochim. acta, 1950, 4, 36—42). Аналитич. линии (в A) и определяемые конц-ии в %: Al 3082,1, B 2497,7, Cu 3247,5, Fe 3020,6, Si 2506,9, Ti 3234,5, V 3183,9 ($10^{-1}-10^{-6}$); Ca 3933,6 ($10^{-2}-10^{-4}$); Mg 3096,9 ($10^{-0}-10^{-3}$); C 2478,57; Bi 2809,63.

Т. Гуревич

49982. **Отделение урана от тория и висмута и выделение его из руд с помощью трибутилфосфата. Спектрофотометрическое определение с помощью трибутилфосфата. Спектрофотометрическое определение с помощью оксихинолина.** Эберл, Лернер (Separation of uranium from thorium, bismuth, and ores with tributyl phosphate. Spectrophotometric determination with 8-quinolinol. Eberle A. R., Lerner M. W.), Analyt. Chem., **1957**, **29**, № 8, 1134—1139 (англ.)

При определении U в металлич. Th 15 *г* образца растворяют в конц. HNO_3, содержащей немного HF. Р-р выпаривают досуха, остаток прокаливают при 400° и растворяют в конц. HCl, содержащей немного HF. Из полученного р-ра экстрагируют U смесью (1 : 1) трибутилфосфата и метилизобутилкетона, после тщательной промывки органич. фазы 7 н. р-ром HCl и 4,7 н. HNO_3, реэкстрагируют с помощью 25%-ного р-ра CH_3COONH_4 и после установки добавлением NH_4OH pH водн. фазы на уровне 7,6 снова экстрагируют 1%-ным хлороформным р-ром оксихинолина. Хлороформный слой фильтруют через бумажный фильтр ватман № 41 и спектрофотометрируют в 5-*см* кюветах при 470—500 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Метод применим для определения <40 *мг* U в 1 *кг* Th. При определении U в металлич. Bi образец, содержащий 50—500 γ U, растворяют в миним. кол-ве конц. HNO_3, р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 4,7 н. HNO_3 и экстрагируют U из этого р-ра смесью (1 : 1) трибутилфосфата и диэтилового эфира. Органич. фазу промывают 4,7 н. р-ром HNO_3 и далее поступают, как описано выше; конечный р-р спектрофотометрируют при 500 *мμ*. При определении U в монацитовых рудах 0,5 *г* тонкоизмельченного образца растворяют в конц. H_2SO_4 (образцы, не растворяющиеся в H_2SO_4, предварительно сплавляют с Na_2O_2), р-р выпаривают почти досуха, к охлажд. остатку добавляют ледяную воду и перемешивают до растворения солей. Если выпадает обильный осадок (Zr и др.), то его отфильтровывают и в аликвотной порции полученного р-ра, содержащей 50—500 γ U, осаждают гидроокиси с помощью конц. NH_4OH. Осадок гидроокисей растворяют в 7 н. HCl и далее экстрагируют и определяют U, как описано выше. При определении в фосфатных рудах 0,5 *г* тонкоизмельченного образца растворяют в кипящей 8 н. HNO_3. Профильтрованный через бумажный фильтр ватман № 42 р-р сохраняют, а фильтр с осадком прокаливают в Pt-чашке при 900°; остаток обрабатывают смесью конц. H_2SO_4 и HF, смесь выпаривают досуха и сплавляют с $KHSO_4$. Плав растворяют в 4,7 н. HNO_3, объединяют р-р с первоначальным фильтратом, вводят безводн. $Al(NO_3)_3$ и далее экстрагируют и определяют U, как описано выше; оптич. плотность конечного р-ра измеряют при 470—500 *мμ*. При определении U в карнотите и бедных U-рудах типа урановой смолки поступают так же, как и при анализе фосфатных руд, опуская лишь введение $Al(NO_3)_3$. Во всех случаях анализа извлекается 98—100% U. Стандартное отклонение результатов отдельного определения от среднего значения из девяти определений составляет ±0,0002%.

А. Горюнов

49983. **Применение трилона Б для отделения индия от меди, кадмия, свинца, цинка и олова.** Розбианская А. А., Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, **1957**, вып. 1, 171—177

В щел. р-рах Cu, Cd, Zn, Pb и Sn(2+) образуют очень устойчивые комплексы с комплексоном III (I), не разрушающиеся при кипячении. In(3+) с I при pH 8—10 образует комплекс, разлагаемый при нагревании с колич. выделением $In(OH)_3$. На основании этого разработан метод отделения In от Cu, Cd, Pb и Sn. Осаждение $In(OH)_3$ ведут из 1—2%-ного р-ра I нейтр-цией р-ром NaOH по конго красному. Так как $In(OH)_3$ сорбирует NaOH, производят переосаждение $In(OH)_3$ с помощью NH_4OH. Осадок промывают сначала горячим 1%-ным р-ром NaCl, а затем 1%-ным р-ром NH_4NO_3 до отрицательной р-ции на Cl^-. Однократное осаждение дает отделение ~99,6% примесей. Основная масса Sn отделяется однократным осаждением; 2-кратное осаждение не дает заметного улучше-

ния результатов. При определении In в присутствии значительных кол-в Cu и Sn предварительно осаждают гидроокиси In и Sn с помощью NH_4OH, осадок растворяют в HCl и осаждают In с помощью NaOH из р-ра I. При определении малых кол-в In в качестве соосадителя используют $Fe(OH)_3$; после растворения осадка гидроокисей в соляной к-те Fe^{3+} восстанавливают порошком металлич. Fe и через 30—40 мин. In полярографируют при 0,4—0,8 *в*. Небольшие кол-ва Sn не мешают определению In. Установлена возможность применения описанного метода к анализу различных сульфидных руд и приведена методика определения In в рудах этого типа. А. Зозуля

49984. **Отделение свинца и кадмия от меди карбонатом моноэтаноламина. Рязанов И. П.** Сб. научн. тр. Магнитогорский горнометаллург. ин-т, 1957, вып. 13, 22—28

Для отделения Pb от Cu к анализируемому р-ру прибавляют 1,5%-ный р-р карбоната моноэтаноламмония (I) до полного осаждения $PbCO_3$ и растворения осадка основного карбоната Cu. Через 2 часа осадок $PbCO_3$ отфильтровывают, промывают 0,15%-ным р-ром I и для удаления следов адсорбированной Cu осадок растворяют в горячем р-ре ацетатной смеси (к 1 *л* 35%-ного р-ра CH_3COONa прибавляют 25 *мл* конц. CH_3COOH) и вторично осаждают $PbCO_3$. Осадок снова растворяют в горячей ацетатной смеси и осаждают Pb с помощью $K_2Cr_2O_7$. Выделившийся осадок $PbCrO_4$ растворяют в разб. HCl, к полученному р-ру прибавляют KJ и выделившийся йод оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. Фильтраты и промывные воды объединяют и определяют Cu йодометрически. Ошибка определения $Pb \leqslant 1{,}3\%$ и $Cu \leqslant 1{,}0\%$. Для отделения Cd от Cu к анализируемому р-ру прибавляют 15 *мл* 1,5%-ного р-ра I, через 3—4 часа выделившийся осадок $CdCO_3$ отфильтровывают, растворяют в 15—20 *мл* 0,3 н. CH_3COOH, переосаждают $CdCO_3$, осадок растворяют в горячей 2н. H_2SO_4 и р-р упаривают досуха во взвешенном тигле, остаток прокаливают при 500° и взвешивают. В фильтратах определяют Cu йодометрически. Ошибка определения $Cd \leqslant 1{,}7\%$. А. Немодрук

49985. **Новый колориметрический метод определения натрия. Греку, Бучерзан** (O nouă metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a sodiului. Grecu I., Bucerzan I.), Farmacia (Romîn.), 1957, 6, № 6, 528—533 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Описан косвенный метод определения Na, основанный на выделении Na^+ в форме $Na[Sb(OH)_6]$, растворении осадка в HCl, обработке полученного р-ра тиомочевиной и колориметрировании развивающейся при этом зеленовато-желтой окраски (РЖХим, 1957, 1228). 0,1—0,2 *г* анализируемого в-ва растворяют в воде, охлаждают до 0° и прибавляют избыток р-ра $K[Sb(OH)_6]$ (10 *г* $K[Sb(OH)_6]$ + 500 *мл* воды + 15 *мл* 10%-ного р-ра KOH) и 20—25 *мл* 95%-ного C_2H_5OH. Через 30—40 мин. осадок отфильтровывают, промывают 30%-ным C_2H_5OH, растворяют в HCl (уд. в. 1,15) и разбавляют до 50 или 100 *мл* насыщ. р-ром тиомочевины в смеси (1 : 2) HCl и воды. Возникающую окраску сравнивают с окраской стандартного р-ра, приготовленного в аналогичных условиях. При определении Na в некоторых фармацевтич. препаратах (NaCl, бензоат Na, салицилат Na, Na-соль *п*-аминосалициловой к-ты) получены удовлетворительные результаты. Б. Маноле

49986. **Определение микрограммовых количеств калия рентгеноспектральным анализом ионообменных мембран. Земани, Уэлбон, Гейнс** (Determination of microgram quantities of potassium by X-ray emission spectrography of ion exchange membranes. Zemany P. D., Welbon W. W., Gaines G. L., Jr), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 299—300 (англ.)

К при конц-ии 5—150 γ экстрагируют из водн. р-ра KCl и с поверхности слюды (где K находится в способном к обмену состоянии) с помощью ионообменных мембран и определяют рентгеноспектральным методом. Образцы слюды измельчают (40—60 меш), помещают в полиэтиленовый сосуд и заливают деионизированной водой. После этого в эту воду на 24 часа погружают кусок ионообменной мембраны Нальфильм-1 (Nalfilm-1) (22 × 35 *мм*), которую затем снимают, высушивают и исследуют на рентгеновском спектрографе. Для регистрации дифрагированного излучения применяют пропорциональный счетчик с амплитудным анализатором. Аналитич. линией является $K\text{-}K_\alpha$. Кол-во K находят по градуировочному графику, построенному по стандартным р-рам K. Ошибка определения 5—150 γ K ~15%. Л. Смирнова

49987. **Определение небольших количеств меди по ее каталитическому действию на реакцию между тиосульфатом и солями трехвалентного железа. Держ А. М.**, Тр. Кишиневск. мед. ин-та, 1957, 6, 271—2[illegible]

Время протекания каталитич. р-ции (*T*) между Fe^{3+} и $S_2O_3^{2-}$ уменьшается с увеличением содержания Cu^{2+}. Для измерения *T* предложен гальванометрич. метод: *T* определяют по разности потенциалов (РП) между р-ром, содержащим Fe^{2+} и $S_2O_3^{2-}$, в котором р-ция между Fe^{2+} и $S_2O_3^{2-}$ уже закончена, и р-ром, в котором эта р-ция только начинается. Эта РП падает по мере протекания р-ции во 2-м р-ре и становится равной нулю в конце р-ции. При определении Cu^{2+} по *T* в один стакан помещают 40 *мл* стандартного р-ра, содержащего 20 *мл* 0,02 н. $Fe_2(SO_4)_3$ и 20 *мл* 0,04 н. $Na_2S_2O_3$ (вследствие употребления смеси через ⩾1 час после ее приготовления р-ция между Fe^{3+} и $S_2O_3^{2-}$ в этой смеси закончена), а в другой стакан вносят 20 *мл* 0,02 н. $Fe_2(SO_4)_3$. Оба стакана погружают в смесь льда и воды, в стаканы опускают Pt-электроды, связанные с чувствительным зеркальным гальванометром, и Pt-электроды соединяют агар-агаровым солевым мостиком. Охладив оба р-ра до 0°, во 2-й стакан быстро вносят 20 *мл* охлажденного до 0° 0,04 н. $Na_2S_2O_3$, к которому предварительно прибавлено 0,1—1 *мл* анализируемого р-ра, и одновременно включают секундомер. Зайчик гальванометра сначала отклоняется в сторону и в момент окончания р-ции возвращается к нулю. Содержание Cu^{2+} находят по калибровочному графику. При определении 1,64—65,78 γ Cu^{2+} ошибка <5,5%. А. Немодрук

49988. **Новый ускоренный метод весового определения меди. Дик** (O nouă metodă rapidă pentru dozarea cuprului pe cale gravimetrică. Dick J.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 1, 389—393 (рум.; рез. нем., русск.)

Установлено, что Cu^{2+} с $Cr_2O_7^{2-}$ при нагревании в присутствии пиридина образует устойчивое кристаллич. комплексное соединение $[Cu(C_5H_5N)_4]Cr_2O_7$ темно-зеленого цвета, малорастворимое в воде и C_2H_5OH и пригодное для весового определения Cu. 80—100 *мл* нейтр. анализируемого р-ра (0,1—0,2 *г* Cu) нагревают до 45—50°, прибавляют 15 *мл* р-ра, содержащего 1—2 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и 1 *мл* пиридина и нагретого до такой же т-ры, и охлаждают в ледяной бане. Образующийся осадок переносят в фильтрующий тигель, промывают последовательно спец. р-ром (0,5 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + 5 *мл* пиридина на 1 *л* р-ра), 95%-ным р-ром C_2H_5OH (содержащим 3 капли пиридина на 10 *мл*) и абс. эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Кислые анализируемые р-ры нейтрализуют аммиаком или (при слабой кислотности) пиридином. Продолжительность определения 20—30 мин.; ошибка ±0,1%. Б. Маноле

49989. **Флуоресцентный мориновый метод определения малых количеств бериллия в горных породах и**

минералах. **Федорчук С. Н.**, Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 178—181

При определении малых кол-в Be в минералах и горных породах обычными способами разлагают пробу и удаляют SiO_2, из полученного фильтрата электролизом с Hg-катодом отделяют мешающие элементы (Fe, Cu, Mn, Zn и др.), оставшиеся в р-ре Be, и Al осаждают аммиаком; полученные осадки гидроокисей растворяют в р-ре NaOH и к р-ру прибавляют морин. Аликвотную порцию полученного р-ра, флуоресцирующего в присутствии Be характерным желто-зеленым цветом, колориметрируют в УФ-свете (используют метод стандартных серий). При значительном содержании Be слишком интенсивная флуоресценция затрудняет колориметрирование; в этом случае рекомендуется брать меньшую аликвотную порцию. Описанный метод позволяет определять меньшие конц-ии Be, чем хинализариновый метод Фишера, более универсален и точен, чем первоначальный мориновый метод Сэндела (Sandell E. B., Analyt. chim. acta, 1949, № 3), и пригоден для определения малых кол-в Be в силикатных породах и минералах, содержащих обычные мешающие элементы. Метод проверен при анализе различных пород (граниты, гнейсы, грейзены, сланцы и др.) и минералов (кварц, флюорит, турмалин, топаз и др.), в большинстве из которых содержание Be $<0{,}001\%$. А. Зозуля

49990. **Объемное определение цинка в цинковых белилах при помощи цитратов. Павлинова А. В., Бернштейн Б. И.**, Научн. ежегодник. Черновицк. ун-т, 1956 (1957), 1, № 2, 232

Описан метод определения Zn, основанный на алкалиметрич. титровании ионов H^+, которые выделяются при взаимодействии Zn^{2+} с цитратами. Установлено, что кол-во цитрата должно в 5—6 раз превышать ожидаемое кол-во Zn. В конце титрования в титруемый р-р вводят $CaCl_2$ (20—40%-ный р-р) до общей конц-ии $CaCl_2$ 3—4%. Первым титрованием определяют сумму Zn и свободной к-ты. Затем в отдельной пробе титрованием в присутствии фенолового красного и избытка $K_2C_2O_4$ определяют свободную к-ту. Кол-во Zn находят по разности. Метод проверен при анализе витерильных белил и литопона; результаты определения удовлетворительно совпадают с данными электролитич., ферроцианидного и фосфатного методов определения Zn. Р. Моторкина

49991. **Открытие малых количеств кадмия в присутствии меди. Преображенский А. И.**, Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1957, № 15, 303—310

Разработан метод открытия малых кол-в Cd в присутствии Cu с помощью этилксантогената K (I). К анализируемому р-ру, содержащему Cu и Cd, прибавляют 25%-ный NH_4OH (1/4 от общего объема анализируемого р-ра) и 0,15 *г* I (на каждые 10 *мл* р-ра), энергично встряхивают и отфильтровывают осадок этилксантогената Cu, а фильтрат кипятят в течение 2—3 мин. Появление желтого осадка CdS (ионы S^{2-} образуются за счет разложения I) указывает на присутствие Cd. Вместо I можно применять также бутилксантогенат K; в этом случае к анализируемому р-ру рекомендуется прибавлять равный объем NH_4OH. Открываемый минимум Cd $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мг/мл*. Присутствие 300-кратного кол-ва Cu не мешает. А. Немодрук

49992. Объемное определение **подвижного алюминия в почвах. Павлинова А. В., Бернштейн Б. И.**, Научн. ежегодник. Черновицк. ун-т, 1956 (1957), 1, № 2, 231

Описан метод определения Al в почвах, основанный на алкалиметрич. титровании ионов H^+, которые выделяются при взаимодействии Al^{3+} с тартратами. К 25—100 *мл* почвенной вытяжки прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра тартрата K-Na, нейтрализованного по фенолфталеину, титруют 0,05 н. р-ром щелочи в присутствии фенолфталеина до розовой окраски р-ра, прибавляют 40%-ный р-р $CaCl_2$ до конц-ии $CaCl_2$ в р-ре 3% и медленно дотитровывают до розовой окраски. В другой аликвотной порции почвенной вытяжки определяют кол-во свободной к-ты титрованием щелочью в присутствии избытка 10%-ного р-ра $K_2C_2O_4$ по феноловому красному. Кол-во Al находят по разности. По точности описанный метод превосходит обычно применяемый метод Соколова. Р. Моторкина

49993. **К методике колориметрического определения следов индия и галлия. Ямпольский М. З.**, Уч. зап. Курского гос. пед. ин-та, 1957, вып. 4, 116—127

Изучены азокрасители и красители антрахинонового и трифенилметанового рядов в качестве реактивов для фотометрич. определения In и Ga. Р-ции проводили в аммиачно-ацетатных буферных р-рах с pH 3,0—5,7. Из 13 изученных оксиантрахинонов (ОА) цветные р-ции (ЦР) с In и Ga дают только те ОА, которые содержат две OH-группы, расположенные в орто-положении друг к другу. Среди исследованных ОА наиболее чувствительную ЦР с In и Ga дает 1,3,4-триоксиантрахинон (0,10 γ/*мл* In и 0,01 γ/*мл* Ga). Несмотря на высокую чувствительность р-ций ОА с In и Ga, ОА не рекомендуются для фотометрич. определения этих элементов вследствие неподчинения образующейся окраски закону Бера. In и Ga с трифенилметановыми красителями, содержащими характерную атомную группировку салициловой к-ты, дают несколько менее чувствительные ЦР, чем ОА. Из трифенилметановых красителей наиболее чувствительными реактивами на In и Ga оказались эриохромцианин R (открываемый минимум 2,0 γ/*мл* In и 0,60 γ/*мл* Ga), эриохромазурол (3,50 γ/*мл* In и 0,50 γ/*мл* Ga) и ауринтрикарбоновая к-та (36,0 γ/*мл* In и 0,60 γ/*мл* Ga). Среди азосоединений чувствительные ЦР с In и Ga дают только те, которые образуются сочетанием диазониев с пирокатехином. Стильбазо отличается наиболее высокой чувствительностью (0,2 γ/*мл* In и 0,05 γ/*мл* Ga). Все изученные красители, дающие чувствительные ЦР с In и Ga, взаимодействуют с образованием окрашенных продуктов также с Al. А. Немодрук

49994. **Определение галлия, индия и таллия методом спектрального анализа в свинцово-цинковых рудах и продуктах их переработки. Бронштейн А. Н.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1958, № 14, 51—57

Анализ производят на большом спектрографе КС-55 по линиям Ga 4172,06, In 4101,7 и Tl 3775,7 A с Cu-электродами. Порошок пробы помещают на Cu-диск, вращающийся со скоростью 50 *мм/мин*, верхний электрод — стержень, заточенный под углом 30°. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 4—6 *а* с дуговым промежутком 3 *мм*. Эталоны изготовляют на основе ZnO, ZnS, PbO, PbS, $PbSO_4$, CaO, MgO и SiO_2; In, Tl и Ga вводят в виде р-ров нитратов. Чувствительность определения сильно зависит от основы. Разбавление проб и эталонов ZnS в соотношении 1 : 5 резко повышает чувствительность. Для стабилизации т-ры добавляют 10—15% K_2SO_4. Внутренним стандартом служит K (линия 4044,1 A), при этом получают единый градуировочный график для всех основ. Миним. определяемая конц-ия 0,001%. Спектр фотографируют через 3-ступенчатый ослабитель; фон учитывают. Наличие в пробах галоидов вызывает ошибку в сторону занижения. Присутствие Fe приводит к наложению линии Fe 1472,13 A на линию Ga. Для учета наложения фотометрируют линию Fe

4170,90 A равной интенсивности. Средняя квадратичная ошибка анализа ±6—7%. Г. Кибисов

49995. Новый метод определения одновалентного таллия при помощи хлорамина Т. Дрэгулеску, Дрэгой (O nouă metodă de dozare a taliului monovalent cu cloramina T. Drăgulescu C., Drăgoi I.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 2, 271—273 (рум.; рез. франц., русск.)

Tl^{+} определяют оксидиметрич. титрованием в кислой среде р-ром хлорамина Т в присутствии индигосульфоновой к-ты в качестве индикатора. 0,02—0,07 *г* соли Tl^{+} растворяют в 50 *мл* 6 н. HCl, нагревают до 30—40° и титруют 0,1 н. р-ром хлорамина Т до перехода синей окраски р-ра в бледно-желтую. Титр р-ра хлорамина Т устанавливают йодометрически. Ошибка определения Tl^{+} ± 0,2%. Б. Маноле

49996. Титриметрическое определение таллия при помощи йодата. Дрэгулеску, Дрэгой (Determinarea volumetrică a taliului cu iodat. Drăgulescu C., Drăgoi I.), Comun. ştiinţ. şi tehn., 1956, 2, 59—62 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан метод, основанный на оксидиметрич. титровании Tl^{+} в солянокислой среде р-ром KJO_3 в присутствии метилового оранжевого в качестве индикатора. К 50 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,02—0,05 *г* Tl^{+}, прибавляют 25 *мл* конц. HCl, нагревают до 60—70° и титруют при этой т-ре 0,1 н. р-ом KJO_3 (5,3505 *г/л*), прибавляя в конце титрования (когда бурая окраска р-ра переходит в светло-желтую) 1 каплю р-ра метилового оранжевого до исчезновения красноватой окраски р-ра. Метод точен и быстр. Б. Маноле

49997. Рентгенофлуоресцентное определение иттрия в смеси редкоземельных элементов. Хейдел, Фассел (X-ray fluorescent spectrometric determination of yttrium in rare earth mixtures. Heidel Robert H., Fassel Velmer A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 176—179 (англ.)

Около 100 *мг* образца растворяют в разб. HCl, прибавляют 10 *мл* р-ра Sr (5 *мг/мл* Sr), используемого в качестве внутреннего стандарта, выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, содержащей 2—3 капли HCl, и р-р разбавляют водой до 25 *мл*. 10 *мл* полученного р-ра помещают в тефлоновый сосуд и исследуют на рентгеновском спектрометре. Присутствие в образце до 70% ThO_2 не влияет на отношение интенсивностей аналитич. линий. Среднее расхождение между результатами рентгеновского и эмиссионного спектрального методов составляет 2,8%. Л. Смирнов

49998. Титрование двухвалентного олова раствором $Ce(SO_4)_2$ с использованием системы *o*-фенантролин — $FeSO_4$ в качестве индикатора. Дрэгулеску, Митрэнеску (Titrarea ionului Sn¨ cu $Ce(SO_4)_2$ in prezenta de ortofenantrolină feroasă. Drăgulescu C., Mitrănescu M.), Comun. ştiinţ. şi tehn., 1956, 1, 77—84 (рум.; рез. русск., франц.)

0,1—0,01 н. р-ры Sn^{2+} титруют в кислой среде р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии фенантролин — $FeSO_4$ до перехода ярко-красной окраски р-ра в голубую. Р-р $Ce(SO_4)_2$ приготовляют растворением CeO_2 в конц. H_2SO_4 при 125° с последующим разбавлением до кислотности 1—2 н. по H_2SO_4. Титр полученного р-ра устанавливают по соли Мора в присутствии того же индикатора. Анализируемые р-ры перед титрованием подкисляют до ~0,1 н. по HCl и предохраняют от воздействия O_2 воздуха. Восстановители мешают определению Sn^{2+}. Ошибка определения 1%. Б. Маноле

49999. Амперометрическое титрование двухвалентного олова броматом. Субраманьян (Amperometric titration of tin (II) with bromate. Subramanian N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 11, B516—B518 (англ.)

Описан метод определения Sn^{2+} амперометрич. титрованием р-ром $KBrO_3$. Растворением металлич. Sn в HCl в атмосфере CO_2 готовили 0,1 н. р-р Sn^{2+}. Порцию этого р-ра разбавляли до 50 *мл* фоновым электролитом (1 н. HCl + 0,05 н. KBr) так, чтобы конечная конц-ия Sn была 0,001—0,01 н. Часть полученного р-ра помещали в полярографич. ячейку и титровали 0,06 н. р-ром $KBrO_3$ при —0,2 или —0,6 *b* в атмосфере азота (использовали насыщ. Hg_2Cl_2- и капельный Hg- электроды). Ошибка определения ≤ 1%. Р. Моторкина

50000. Амперометрическое титрование олова таннином. Субраманьян (Amperometric titration of tin with tannin. Subramanian N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 11, B518—B519 (англ.)

Описан метод определения Sn^{4+} амперометрич. титрованием р-ром таннина. 5 *г* металлич. Sn растворяли в 15 *мл* HCl, добавляли $KClO_3$ для окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} и разбавляли до 500 *мл*. Порцию этого р-ра разбавляли до 100 *мл* фоновым электролитом (4 *M* NH_4Cl и 0,05 н. HCl). 25 *мл* полученного р-ра помещали в полярографич. ячейку, пропускали N_2 для удаления O_2 и титровали р-ром таннина (использовали насыщ. Hg_2Cl_2- и капельный Hg-электроды). Ошибка определения ≤0,8%. Р. Моторкина

50001. Новый ускоренный метод весового полумикроопределения свинца. Дрэгулеску, Флоря (O nouă semimicrometodă expeditivă pentru dozarea plumbului pe cale gravimetrică. Drăgulescu C., Florea I.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 2, 275—279 (рум.; рез. франц., русск.)

При взаимодействии Pb^{2+} с акридином (I) в солянокислой среде образуется кристаллич. комплексное соединение $(PbCl_2)_2C_{13}H_9N \cdot H_2O$ желтого цвета, не растворимое в 2 н. HCl, C_2H_5OH, эфире и пригодное для весового определения Pb^{2+}. Состав этого соединения установлен анализом на Pb, Cl, N и H_2O. При определении Pb^{2+} анализируемую пробу, содержащую 0,01—0,04 *г* Pb, растворяют в 6—7 *мл* конц. HCl (образуется $PbCl_2$, который растворяется в избытке HCl), к полученному р-ру прибавляют 10—12 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, 3—4 *мл* 2%-ного спирт. р-ра I и охлаждают до комнатной т-ры. Образующийся осадок переводят в фильтрующий тигель с помощью спец. р-ра для промывания (40 *мл* 96%-ного C_2H_5OH + 2 *мл* р-ра I + 3—4 капли конц. HCl), промывают сначала тем же р-ром для промывания, а затем эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе 5—10 мин. и взвешивают. Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} и Sb^{3+} также осаждаются I. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Na^{+}, Cu^{2+}, Al^{3+} и Zn^{2+} определению Pb^{2+} не мешают. Чувствительность р-ции 0,00011 *г/мл*. Продолжительность определения 30—35 мин.; ошибка ± 0,2%. Б. Маноле

50002. Спектральное определение свинца в стали. Фликкингер, Полли, Галлетта (Spectrochemical determination of lead in steel. Flickinger L. C., Polley E. W., Galletta Frank A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1778—1779 (англ.)

Анализируемый образец в виде стружек (5,0 *г*) растворяют в 20 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,2) и 80 *мл* HCl (1:1), р-р охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и вносят в отверстие графитового электрода глубиной 4,5 *мм* и диам. 4,5 *мм*, так чтобы р-р заполнял отверстие полностью. Верхний графитовый электрод, включаемый катодом, затачивается на конус 120°. Аналитич. промежуток 3 *мм*. Спектр возбуждают в разряде низко-

вольтной искры (*C* 32 *мф*, *L* 490 *мгн*, *V* 1000 *в*) и фотографируют в течение 12 сек. на дифракционном спектрографе с дисперсией 7 А/*мм*. Градуировочный график прямолинеен в пределах конц-ий Pb 0,05—0,5%. Аналитич. пара линий: Pb 4057,82 А—Fe 4017,15 А. Эталоны готовят синтетически добавлением Pb к р-ру стали, не содержащей Pb. Ошибка, характеризующая воспроизводимость результатов анализа, равна ± 4,78%. За 8 час. можно выполнить до 80 анализов. Расхождение результатов спектрального и хим. анализов не превышает 6%. Б. Львов

50003. **Арсенатный метод йодометрического определения титана в присутствии катионов 1-й и 2-й аналитических групп.** Шахтахтинский Г. Б., Мукимов А. М., Азэрб. сэнае инст. сэрлэри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 17, 108—115 (рез. азерб.)

Разработан метод косвенного йодометрич. определения Ti в присутствии катионов 1-й и 2-й аналитич. групп с применением арсената Na в качестве осадителя для Ti. Кислый анализируемый р-р нейтрализуют 10%-ным NH_4OH по метиловому оранжевому (не обращая внимания на выделение осадка), прибавляют 3 *мл* H_2SO_4 (1 : 2,5), нагревают до растворения осадка, разбавляют водой до ~ 50 *мл*, нагревают до 70—80°, прибавляют 50 *мл* нейтрализованного по метиловому оранжевому и нагретого до 70—80° ~ 0,25 н. р-ра арсената Na, 3 *мл* 4 н. CH_3COONH_4 и продолжают нагревание в течение ~ 3 мин. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают 5—7 раз горячим 2%-ным р-ром NH_4Cl и нагревают с 25—30 *мл* H_2SO_4 (1 : 2,5) до полного растворения осадка. Полученный р-р охлаждают, прибавляют 20—25 *мл* бензола, 10 *мл* 1 н. KJ, взбалтывают и выделяющийся йод оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания C_6H_6-слоя. А. Немодрук

50004. **Меркуриметрическое определение аниона VO_3^-.** Дрэгулеску, Хереску (Dozarea mercurimetrică a anionului VO_3^-. Drăgulescu C., Herescu S.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 2, 285—287 (рум.; рез. франц., русск.)

Описан метод, основанный на осаждении VO_3^- в форме $Hg_2(VO_3)_2$, растворении осадка в HNO_3 (Hg_2^{2+} окисляется до Hg^{2+}) и титровании образующегося Hg^{2+} р-ром NaCl. К 2—6 *мл* ~0,5 *M* NH_4VO_3 прибавляют 3—14 *мл* 2%-ного р-ра $Hg_2(NO_3)_2$. Образующийся осадок $Hg_2(VO_3)_2$ отцентрифугируют, промывают 3 раза водой (5 *мл*) и растворяют в 3—6 *мл* конц. HNO_3 при нагревании на водяной бане. Полученный р-р разбавляют водой до 70—80 *мл*, прибавляют 3—4 капли 2%-ного р-ра $KMnO_4$ (для окисления окислов N), 12 капель 10%-ного р-ра тропруссида Na и титруют 0,1 н. р-ром NaCl до полного исчезновения мути. При растворении $Hg_2(VO_3)_2$ наблюдается частичное восстановление V (появляется зеленая окраска), но это не мешает определению. Вследствие образования при титровании небольшого кол-ва Hg_2Cl_2 (наряду с $HgCl_2$) для расчетов используют эмпирич. фактор: 1 *мл* 0,1 н. NaCl соответствует 0,01013 *г* Hg (0,004997 *г* VO_3^-). Полученные описанным методом результаты сравнивали с данными потенциометрич. титрования VO_3^- 0,1 н. р-ром соли Мора; расхождение $\leqslant$ 0,12%. Б. Маноле

50005. **Фотометрическое определение вольфрама в сталях и титановых сплавах с помощью дитиола.** Маклан, Хейг (Photometric determination of tungsten in steel and titanium alloys with dithiol. Machlan Lawrence A., Hague John L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 6, 415—420 (англ.)

Описан метод прямого фотометрич. определения W в сталях и Ti-сплавах, основанный на экстрагировании комплекса W с дитиолом (I) с помощью бутилацетата и последующем фотометрировании полученного экстракта. При определении W в сталях 0,1—0,2 *г* анализируемого образца растворяют в царской водке, прибавляют смесь H_2SO_4-H_3PO_4-$HClO_4$ (к 100 *мл* конц. H_2SO_4 в 250 *мл* воды добавляют 100 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 50 *мл* 70%-ной $HClO_4$, перемешивают и охлаждают), полученный р-р упаривают до появления паров SO_3 и разбавляют до определенного объема серной к-той (1 : 3). К аликвотной порции полученного р-ра добавляют H_2SO_4 (1 : 3), насыщенную SO_3, и полученную смесь обрабатывают р-ром I (к р-ру 5 *г* NaOH в 500 *мл* воды прибавляют 1 *г* I, перемешивают и выдерживают в холодном месте; перед употреблением к 125 *мл* полученного р-ра прибавляют 2 *г* тиогликолевой к-ты и фильтруют через несколько минут; если образуется неисчезающий осадок, готовят свежий р-р, используя меньшее кол-во тиогликолевой к-ты) и экстрагируют хлороформом; нерастворимые дитиоловые комплексы Cu и других металлов отфильтровывают. К полученному водн. остатку прибавляют конц. HCl, р-р $SnCl_2$ (100 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 5 *мг* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 400 *мл* HCl, 1 : 1, при нагревании на паровой бане, охлаждают и разбавляют до 500 *мл* разб. р-ром HCl) и р-р I, выдерживают ~10 мин. на паровой бане, охлаждают и встряхивают в течение ~20 сек. с 20 *мл* бутилацетата. Органич. слой отделяют и фотометрируют при 635 *мμ*. Ошибка определения $\leqslant$ 0,005% при содержании 0,05—0,50% W и ~0,001% при < 0,05% W. Приведена также методика определения W в Ti-сплавах. А. Зозуля

50006. **Определение двуокиси урана в нержавеющей стали рентгенофлуоресцентным методом.** Силверман, Хаук, Мауди (Determination of uranium dioxide in stainless steel X-ray fluorescent spectrographic solution technique. Silverman Louis, Houk William W., Moudy Lavada), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1762—1764 (англ.)

Анализируемый образец ~1 *г* растворяют в 20 *мл* царской водки, к р-ру добавляют несколько капель HF и 15 *мл* $HClO_4$, нагревают до появления густых паров $HClO_4$, охлаждают, прибавляют 2 *мл* р-ра $Sr(NO_3)_2$ (100 *мг* на 1 *мл* р-ра), используемого в качестве внутреннего стандарта, разбавляют водой до 100 *мл* и исследуют обычными рентгенофлуоресцентными методами; сравнивают интенсивности линий Sr-K_α и Y-L_α. Кол-во UO_2 находят по градуировочным графикам, построенным с использованием синтетич. образцов (UO_2 + сталь). При определении 15—25% UO_2 средняя ошибка составляет 0,5—1,0%. Л. Смирнов

50007. **Новый быстрый метод весового полумикроопределения марганца.** Бекереску (O nouă semi-micro metodă rapidă pentru dozarea manganului pe cale gravimetrică. Becherescu D.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 2, 281—284 (рум.; рез. франц., русск.)

Описан метод, основанный на осаждении Mn^{2+} пикролоновой к-той (I) в форме легкофильтрующейся соли $Mn(C_{10}H_7O_5N_4)_2 \cdot 2,5H_2O$· желтого цвета. Коэф. пересчета 0,0877. К 2—5 *мл* нейтр. анализируемого р-ра, содержащего 0,006—0,015 *г* Mn^{2+}, прибавляют избыток 0,01 н. р-ра I (~2-кратный избыток против стехиометрич.). Р-р с образующимся объемистым осадком нагревают до кипения для растворения соосажденной I (р-р I также готовят растворением I в горячей воде). Осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 3, промывают последовательно 0,0005 н. р-ром I, 0,005 н. спирт. р-ром I и эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе или в сушильном шкафу при 100° и взвешивают. Ca^{2+}, Pb^{2+} и Th^{4+}

мешают определению. Ошибка определения ± 0,6%. Чувствительность р-ции 4,55 · 10^{-5} *г/мл.* Б. Маноле

50008. Определение марганца в титане. Корбетт (The determination of manganese in titanium. Corbett J. A.), Analyst, 1958, 83, № 982, 53—54 (англ.)

При определении Mn в сталях по известному персульфатному методу с титрованием арсенитом для более отчетливого обнаружения конечной точки к титруемому р-ру прибавляют H_3PO_4. Однако PO_4^{3-} в присутствии больших кол-в Ti мешает определению Mn вследствие осаждения фосфата Ti. Это затруднение устраняется введением в анализируемый р-р NaF вместо H_3PO_4, причем при визуальном определении конечной точки в присутствии Ti наблюдается отчетливое изменение окраски р-ра от розовой к желтозеленой, а в отсутствие Ti — от розовой к бесцветной (зеленоватый оттенок появляется в присутствии до 1 *г* Ti, а желтый оттенок усиливается по мере возрастания конц-ии Mn); при потенциометрич. титровании в присутствии NaF наблюдается более резкий скачок вблизи точки эквивалентности. Установлено, что добавление NaF предотвращает выделение осадка фосфата Ti при окислении до 25 *мг* Mn с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$ при кипячении р-ра и дает воспроизводимые результаты при содержании до 0,5 *г* Ti в анализируемом р-ре. При анализе 0,5—0,25 *г* Ti-Mn-сплавов, содержащих 2—8% Mn, в присутствии 5 *г* NaF стандартное отклонение составляет 0,002—0,02%.

А. Зозуля

50009. Определение никеля в присутствии больших количеств меди. Атанасиу, Попеску, Кэлушару (Dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru. Atanasiu I., Popescu Mira, Căluşaru A.), Rev. chim., 1957, 8, № 12, 775—777 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Установлено, что присутствие значительных кол-в Cu^{2+} в анализируемом р-ре мешает определению Ni как весовым диметилглиоксимовым, так и полярографич. методами. Поэтому при определении Ni предварительно удаляют Cu электролизом из сернокислого р-ра при напряжении $\leqslant 2,3$ *в*. После этого Ni^{2+} переводят в аммиачный комплекс и полярографируют на фоне 1 *M* NH_4NO_3 или (что лучше) 1 *M* $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии желатины. Для построения калибровочного графика используют стандартные р-ры Ni^{2+}, приготовленные растворением металлич. Ni, осажденного электролитически на Cu-катоде. Б. Маноле

50010. Применение органических катионов в качестве аналитических реактивов. I. Йодид N,N-диметилпиперидиния как аналитический реактив на ионы двухвалентного палладия. Юн Цин-синь, Ван Куй (Yung Ch'ing-hsin, Wang K'uei), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 4, 250—254 (кит.; рез. англ.)

Установлено, что йодид N,N-диметилпиперидиния (I) с Pd^{2+} образует в нейтр. или кислом р-ре черный или коричневый осадок в зависимости от кол-ва Pd. Чувствительность открытия Pd на капельной пластинке 0,2 γ при предельном разбавлении 1 : 2 · 10^5, а на фильтровальной бумаге 0,006 γ при предельном разбавлении 1 : 2 · 10^5. Кроме того, I реагирует с Bi^{3+} и Pt^{4+} с образованием желтого или красного осадка, а также Ag^+, Pb^{2+}, Tl^+, Sb^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и Cd^{2+}. Для устранения влияния Pt^{4+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} используют фосфатный р-р I (1 *г* I растворяют в 100 *мл* насыщ. р-ра Na_2HPO_4); в этом случае можно открыть 2 γ Pd в присутствии 40 γ Pt^{4+}. Влияние Bi^{3+} и Hg^{2+} устраняют добавлением конц. HCl, растворяющей образующиеся осадки; можно открыть 16 γ и 0,4 γ Pd^{2+} в присутствии соответственно 160 γ Bi^{3+} и 10 γ Hg^{2+}. При открытии Pd^{2+} в присутствии различных ионов на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю р-ра I, высушивают и с помощью капилляра наносят небольшое кол-во анализируемого р-ра; в присутствии Pd^{2+} появляется коричневое пятно. Мешающие катионы и окрашенные продукты р-ции вымывают за пределы пятна добавлением 1 капли воды. Таким путем Pd^{2+} открывают в присутствии Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, Tl^+, Pt^{4+} при соотношениях Pd : Pt : другие катионы, равных 1 : 25 : 50, 1 : 50 : 25 и 1 : 50 : 50. Окраска образующегося соединения не подчиняется закону Бера. Описан синтез I: к CH_3J прибавляют по каплям пиперидин, к выделяющимся белым кристаллам прибавляют небольшое кол-во C_2H_5OH, отфильтровывают, высушивают в вакууме и хранят в склянке из коричневого стекла.

А. Петренко

50011. Определение очень малых количеств углерода в металлах. Фрикселл (Determination of very small amounts of carbon im metals. Fryxell Robert E.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 273—275 (англ.)

Пользуясь ранее описанным кондуктометрич. методом (Bennet E. L. и др., Analyt. Chem., 1950, 22, 445), изучена возможность повышения точности определения *C* в металлах путем снижения и стабилизации результатов контрольного опыта. Установлено, что при < 0,005% *C* недостаточная точность определения *C* обусловлена материалом тигля, даже после предварительного прокаливания тигля при 1100°. Для стабилизации результатов контрольного опыта в цепь индукционной печи включают трансформатор с плавно регулируемым напряжением, с помощью которого контролируют т-ру сожжения. При анализе металлов, содержащих < 0,001% *C*, рекомендуется применять спец. держатель для проб (приведен рис.). Т. Леви

50012. Определение кремния во фтористых соединениях. Дань Жэнь-бинь, Цзя Ци-хуай, Юсэ цзиньшу, 1957, № 10, 43—45 (кит.)

Описан метод, основанный на р-ции образования оксихинолинкремнемолибденовой к-ты $4C_9H_7ON \cdot H_4SiMo_{12}O_{40}$ (I). Определение заканчивают либо высушиванием I при 140° (в случае отсутствия мешающих элементов P, As, Ge), либо прокаливанием до SiO_2 после растворения I в HNO_3 и дегидратации с помощью H_2SO_4 (в присутствии, P, As, Ge). 1 *г* анализируемой пробы сплавляют в Pt-чашке с 5 *г* смеси 2 ч. безводн. Na_2CO_3 и 1 ч. H_3BO_3 при 900° в течение 10 мин., охлаждают, прибавляют 35 *мл* 3 н. HCl, нагревают до полного растворения, охлаждают (не ниже 25°), разбавляют водой до 120 *мл*, прибавляют 20 *мл* 10%-ного нейтр. р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, отстаивают 10 мин., прибавляют 40 *мл* 6 н. HCl, 30 *мл* осадителя (14 *г* 8-оксихинолина растворяют в 20 *мл* 6 н. HCl и разбавляют водой до 500 *мл*) и нагревают при помешивании до 60°. При окончании анализа методом высушивания осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности, промывают 3—4 раза спец. р-ром для промывания (к 800 *мл* воды прибавляют 35 *мл* 6 н. HCl и 100 *мл* осадителя), высушивают при 140° и взвешивают. При окончании анализа методом дегидратации осадок отфильтровывают, промывают 6—7 раз р-ром для промывания, фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 15 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают для обугливания фильтра, медленно приливают 7—8 *мл* конц. HNO_3, упаривают 10 мин. после начала выделения паров SO_3, охлаждают, добавляют 70 *мл* воды, нагревают до кипения (в присутствии больших кол-в P прибавляют 1 *г* $H_2C_2O_4$), фильтруют, промывают горячей водой до отсутствия кислой р-ции (по метило-

вому оранжевому), прокаливают 30 мин. при 950° в Pt-тигле, взвешивают, прибавляют 1 каплю разб. H_2SO_4 и 2 *мл* HF, выпаривают, прокаливают 10 мин. при 950° и взвешивают. Метод применен для определения SiO_2 в плавиковом шпате, криолите и других материалах, содержащих 0,08—1,31% SiO_2.

А. Петренко

50013. **Об определении азота в нитриде кремния.** Бийи, Ламюр (Sur le dosage de l'azote dans le nitrure de silicium. Billy Michel, Lamure Jules), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2289—2290 (франц.)

Изучена возможность определения N в Si_3N_4 методом Кьельдаля; построена кривая, выражающая зависимость между кол-вом выделяющегося N и временем. Установлено, что выделение N постепенно замедляется во времени; часть N остается связанной в форме Si_3N_4, что подтверждается рентгенограммой остатка. При определении N в Si_3N_4 рекомендуется метод сухого сожжения со смесью (1 : 1) $PbCrO_4 + PbO$. К ~0,1 *г* Si_3N_4 прибавляют 15—20-кратное кол-во смеси $PbCrO_4 + PbO$, нагревают в вакууме до 1000°, поглощая O_2 в колонке с восстановленной Cu с т-рой 550°, и измеряют кол-во выделившегося N_2. Р-ция окисления начинается при 710—720°; ~90% N_2 выделяется в течение 1-го часа сожжения (при 1000°); для полного выделения N_2 сожжение ведут в течение 3 час. Метод применим для анализа плавок, ферросплавов и легированных сталей. Сожжение можно производить также с Na_2O_2 (при 400°, в присутствии Na_2CO_3 и K_2CO_3); в этом случае также получаются достаточно точные результаты, но кол-во выделяющегося O_2 при этом столь велико, что не может быть полностью связано медью.

Т. Леви

50014. **Фотометрическое определение нитратов.** Паппенхейген (Colorimetric determination of nitrates. Pappenhagen J. M.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 282—284 (англ.)

Разработан метод, основанный на восстановлении NO_3^- до NH_3 с помощью щел. р-ра $FeSO_4$ в присутствии $AgSO_4$ в качестве катализатора (РЖХим, 1954, 32501), отгонке образовавшегося NH_3 с водяным паром и фотометрировании NH_3 с помощью пиридин-пиразолонового реактива (ППР) (РЖХим, 1954, 23987). Анализируемую пробу помещают в колбу Кьельдаля емк. ~500 *мл*, разбавляют водой до ~50 *мл*, прибавляют 1 *мл* насыщ. р-ра $AgSO_4$, 7 *мл* 5%-ного р-ра $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 20 *мл* 5%-ного р-ра NaOH. Колбу соединяют с холодильником и пропускают водяной пар, поддерживая скорость дистилляции на уровне 2—2,5 *мл/мин*. Во избежание потерь NH_3 в приемник (делительная воронка емк. 250 *мл*) предварительно помещают 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 3,7. К ~50 *мл* полученного дистиллята прибавляют 1 *мл* 3%-ного р-ра хлорамина Т, хорошо встряхивают, выдерживают 2 мин., прибавляют 30 *мл* р-ра ППР (0,63 *г* пиразолона растворяют в 250 *мл* воды, прибавляют 50 *мл* 0,1%-ного р-ра 3,3'-диметил-1,1'-дифенил-(4,4'-би-2-пиразолон)-5,5'-диона в пиридине), 45 *мл* CCl_4 и встряхивают в течение 30 сек. Слой CCl_4 фильтруют через ватный тампон и тампон промывают с помощью CCl_4 до получения 50 *мл* фильтрата, который фотометрируют в 1-*см* кюветах при 450 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Метод применен для определения NO_3^- в речной воде и сточных водах (с предварительным отделением присутствующего NH_3 с помощью ионообменных смол). При определении 0,01—0,1 *мг* нитратного N ошибка составляет 3—14%. В присутствии нитритов их определяют в отдельной аликвотной порции анализируемого р-ра одним из известных методов и полученное кол-во вычитают из общего кол-ва N.

А. Немодрук

50015. **Весовой метод определения малых количеств фосфора.** Георгиу, Рэдулеску (Metodă gravimetrică pentru dozarea cantităţilor mici de fosfor. Gheorghiu Constanţa, Rădulescu Elena), Rev. chim., 1957, 8, № 12, 779—780 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описан косвенный метод определения малых кол-в P (0,1—1 *мг*), основанный на осаждении Mo из фосформолибдата аммония в форме комплекса $[MoS_4] \cdot [Cr(NH_3)_5Cl]$. Фактор пересчета 0,006517. Ошибка определения $\leqslant 2$ γ P. Предварительно PO_4^{3-} осаждают с помощью $(NH_4)_2MoO_4$ обычным образом, через 15 мин. осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром NH_4NO_3 и растворяют в миним. кол-ве NH_4OH. Полученный р-р разбавляют водой до 25 *мл*, пропускают H_2S до получения ярко-красного р-ра, разбавляют водой до 50—80 *мл*, прибавляют избыток 0,3%-ного р-ра $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (I) и перемешивают в течение 2—3 мин. Образующийся осадок $[MoS_4] \cdot [Cr(NH_3)_5Cl]$ переносят в фильтрующий тигель A_2, промывают последовательно р-ром, содержащим 0,8 *г* I + 0,5 *мл* NH_4OH в 1 *л*, 94%-ным C_2H_5OH, абс. спиртом и эфиром, сушат 5—10 мин. в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Описана методика приготовления I.

Б. Маноле

50016. **К вопросу об устойчивости шкал для колориметрического определения мышьяка. Сообщение 4.** Быстров С. П., Егоров Н. В., Паршиков Ю. И., Научн. работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1, 113—118

Изучено действие света и влаги на ртутно-мышьяковистые соединения, являющиеся основой цветной шкалы для определения малых кол-в As. Установлено, что прямой солнечный свет обесцвечивает как парафинированные, так и непарафинированные шкалы полностью за одни сутки, рассеянный свет (комнатный) — за двое суток. Устранение влаги не обеспечивает сохранность шкалы и приводит к полному обесцвечиванию ее под действием рассеянного света за 50 суток. При хранении непарафинированных шкал в воздухе, насыщенном парами воды, в отсутствие света интенсивность окраски шкалы за одни сутки уменьшается на 25—50%, а полное обесцвечивание наступает через ~30 суток. При парафинировании нагрев парафина должен быть минимальным. При хранении непарафинированных шкал в конверте из черной бумаги в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$ не отмечается ослабления окраски в течение двух лет. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 54726.

А. Зозуля

50017. **Микроопределение мышьяка с помощью индикаторной трубки.** Кобаяси, Ямада, Канно, Фукуи, Кавамура (Kobayashi Yoshitaka, Yamada Takeshi, Kanno Saburo, Fukui Shozo, Kawamura Taro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 963—966 (японск.)

Известный метод Гутцайта для определения малых кол-в As модифицирован использованием индикаторной трубки вместо сенсибилизированной бумаги в приборе Гутцайта. В качестве окрашивающего реактива индикаторной трубки используют хлорид Au; кол-во As определяют по высоте окрашенного слоя индикаторной трубки. Продолжительность образования AsH_3 40 мин. Определяемая конц-ия 0,5—40 γ As_2O_3.

Ким Су Ен

50018. **Новый метод фотометрического определения сурьмы с помощью фуксина или малахитового зеленого.** Гото, Какита (Goto Hidehiro, Kakita Yachiyo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1521—1524 (японск.)

Анализируемый р-р помещают в делительную во-

ронку, прибавляют $HClO_4$ и р-р $Ce(SO_4)_2$ (для окисления Sb), р-р $N_2O_4 \cdot H_2SO_4$ (для восстановления избытка Ce^{4+}), р-р фуксина или малахитового зеленого и р-р цитрата Na (для установления необходимого pH), экстрагируют изоамилацетатом и фотометрируют. Оптимальный pH для экстрагирования при использовании фуксина 1,0—1,2, а при использовании малахитового зеленого 0,6—1,2. Максимум светопоглощения окрашенных р-ров с фуксином находится при 555 *мμ*, а с малахитовым зеленым — при 628 *мμ*. Закон Бера соблюдается. Определяемый минимум Sb 0,1 γ/*мл*.

Ким Су Ен

50019. Анализ микрограммовых количеств сурьмы. III. Поведение хлоросурьмяной кислоты при хроматографировании на бумаге. Мацуура, Томура (Matsuura Niro, Tomura Shizue), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 4, 205—210 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что хроматографич. пятна Sb расщепляются на 3 или 4 полосы в зависимости от предшествующей обработки пробы и от окислительного состояния проявителя. Если исходной пробой является р-р $SbCl_3$ или $HSbCl_6$ в конц. HCl, а проявителем — р-ритель типа C_4H_9OH, содержащий HCl с H_2O_2 или NO_2^- в качестве окислителей, то главный пик Sb на хроматограмме располагается у линии фронта к-ты. Если исходной пробой служит образец, предварительно окисленный в слабо — кислом р-ре, или образец радиоактивного $Sb^{124}Cl_3$ (вероятно тоже окисленного до 5-валентного состояния продолжительным излучением β- и γ-лучей), то основное пятно, частично смещенное в направлении фронта к-ты, образуется у начальной линии хроматограммы. Смещенные полосы в некоторых случаях имеют максимумы, причем величина R_f каждого из этих максимумов зависит от продолжительности проявления, вследствие чего эти полосы можно назвать «кинетич. полосами». Причиной образования таких кинетич. полос являются р-ции продуктов гидролиза (ПГ) $HSbCl_6$ с конц. HCl в подвижной фазе проявителя. Хлорид Sb(5+) в среде конц. HCl или хлорид Sb(3+) дают совершенно одинаковые острые пики у линии фронта к-ты. Поэтому при применении в качестве проявителя *н*-C_4H_9OH, содержащего конц. HCl, пятна Sb(5+) (R_f 0,80—0,72) и Sb(3+) (R_f 0,69—0,76) накладываются друг на друга. Типичные хроматограммы для $HSbCl_6$ состоят, таким образом, из четырех полос, принадлежащих ПГ $HSbCl_6$ (в месте нанесения первоначального пятна), продуктам р-ции ПГ с конц. HCl (диффузная полоса в промежуточной зоне), самой $HSbCl_6$ (острый пик у линии фронта к-ты) и небольшому кол-ву $HSbCl_6$, увлеченному в зону проявителя. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 4318.

А. Горюнов

50020. Экстрагирование соединений висмута органическими растворителями. Курина Н. В., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 85—89

Исследовано экстрагирование $BiCl_3$, $Bi(NO_3)_3$ и йодидного комплекса Bi (I) органич. р-рителями (ОР). Установлено, что $BiCl_3$ и $Bi(NO_3)_3$ не экстрагируются простыми эфирами из р-ров, содержащих соответственно HCl и HNO_3. При экстрагировании I О-содержащими ОН (изоамиловый эфир, диэтиловый эфир, гексиловый спирт, циклогексанон, *н*-пропилкетон, *н*-амилкетон и ацетофенон) извлечение I улучшается при переходе от простых эфиров к спиртам и от спиртов к кетонам. Смешанный ОР, состоящий из смеси (1 : 2) *трет*-бутилового спирта и диэтилового эфира, извлекает 98,82% I из р-ров, содержащих HCl, В случае применения HNO_3 коэф. распределения очень мал и колеблется от 0,031 (для 1,4 *M* HNO_3) до 0,15 (для 5,3 *M* HNO_3). Добавление KJ в р-р уменьшает степень извлечения I в органич. фазу. Отрицательное влияние KJ обусловлено, по мнению автора, тем, что I является прочным комплексом и изменение конц-ии KJ незначительно влияет на диссоциацию I в р-ре, в то время как KJ, переходя в ОР и сольватируясь с молекулами ОР, уменьшает кол-во свободного ОР, способного экстрагировать I.

А. Немодрук

50021. Титриметрический метод определения сульфатов и его применение в анализе воды. Морено-Клавель (Valoración volumetrica de sulfatos. Tecnica aplicada a los analisis de agua. Moreno Clavel Rosendo), Farmac. nueva, 1957, 22, № 251, 597—598 (исп.)

Описан простой метод определения SO_4^{2-} с использованием $BaCrO_4$. 100 *мл* анализируемой воды подкисляют 1 н р-ром HCl по метиловому оранжевому, прибавляют 25 *мл* 1,2%-ного р-ра $BaCl_2$ и через 10 мин. 25 *мл* 1,8%-ного р-ра K_2CrO_4, выдерживают 10 мин., отбирают 10 *мл* фильтрата и определяют избыток CrO_4^{2-} йодометрич. способом, добавляя 10 *мл* 10%-ного KJ, 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 5) и оттитровывая выделившийся йод 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно ведут контрольный опыт. 1 *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 2,6666 *г* SO_3. Содержание SO_4^{2-} (в *мг/л*) вычисляют по ф-ле $x = (N - n) \cdot 49$, где N и n — кол-ва р-ра $Na_2S_2O_3$, израсходованных соответственно при титровании анализируемого р-ра и р-ра контрольного опыта.

Т. Леви

50022. Спектральное определение селена в пирите. Шролль, Роккенбауэр (Spektrochemische Selenbestimmung in Kieserzen. Schroll E., Rockenbauer W.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 338—341. Diskuss., 341 (нем.; рез. англ.)

Для определения Se в пирите и других S-содержащих материалах применен метод безэлектродного индуктивного высокочастотного возбуждения в вакууме. 0,1 *г* пирита переводят в сульфат растворением в конц. HNO_3 в кварцевой лодочке и выпаривают при 110°. Лодочку с остатком вставляют в кварцевую разрядную трубку длиной 210 *мм* и диам. 25 *мм*, вдвигаемую в спираль из 10 витков Ag-трубки с внешним диам. 5 *мм*. Присоединенный через шлиф насос создает разрежение $10^{-3} - 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Возбуждение производят генератором мощностью 300 *ва*. Пробы предварительно нагревают 30 сек. при 16—18 *в*; экспозиция 4 мин. при медленно возрастающем напряжении до 22 *в*. При правильной юстировке центр светящегося столба находится внутри индукционной спирали и фокусируется конденсорной линзой на щель шириной 15 μ спектрографа 0-24 с трехступенчатым ослабителем. Эталоны готовят из чистого FeS_2 с переводом в сульфат и добавлением селеновой к-ты для получения конц-ий Se 0,001—0,1%. Аналитич. линии Se: 2039,85; 2062,79 и 2074,8 A. Определения производят или визуально по методу последних линий, или фотометрированием по линиям: S 2169 — Se 2164 A. 0,001% Se в 1 *г* пробы определяют с ошибкой ±15%.

Т. Гуревич

50023. Аналитическое изучение фтора. III. Фотометрическое определение фтора в животной ткани с использованием комплекса тория с неоторином. Эми, Хаями (Emi Koichi, Hayami Tadashi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1532—1534 (японск.)

Для получения точных результатов при определении F с использованием комплекса Th с неоторином (2-(1,8-окси-3,6-дисульфо- 7-нафтилазо)- бензоларсоновая к-та) (см. сообщения I и II, РЖХим, 1957, 8537, 51618) в животной ткани подробно изучены способы подготовки проб для анализа. Установлено, что хорошие результаты получаются в том случае, когда

кол-во добавляемой CaO к сухому анализируемому образцу составляет 15—20%. Применение мокрого метода при обработке известью обеспечивает более точное определение F в анализируемом образце. При озолении образцов необходимо производить предварительное удаление летучих и смоляных компонентов образцов при 350—450°. Оптимальная т-ра озоления образцов 700—750°; в этом случае F определяется с точностью 98,93%. Ким Су Ен

50024. **Простой метод микроопределения ионов хлора и брома с помощью индикаторной трубки.** Кобаяси (Kobayas Yoshitaka), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 960—962 (японск.)

Для определения малых кол-в Cl^- и Br^- применена индикаторная трубка, в которой в качестве реактива служит Ag_2CrO_4, а в качестве носителя — силикагель. Если кончик такой индикаторной трубки погрузить в анализируемый р-р, то в зависимости от конц-ии Cl^- или Br^- происходит пропорциональное изменение окраски индикаторной трубки; по высоте изменившего свою окраску слоя трубки определяют кол-во Cl^- или Br^- в анализируемом р-ре. Определяемая конц-ия для Cl^- и Br^- 0,05—2,0 *мг/мл*. Ким Су Ен

50025. **Потенциометрическое определение хлоридов с помощью нитрата двухвалентной ртути. Цзоу Ши-Фу, Дяо Хуань-сян** (Tzou Shih-fu, Tiao Huan-tsiang), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 4, 241—245 (кит.; рез. англ.)

Описан улучшенный потенциометрич. метод определения Cl^- с помощью $Hg(NO_3)_2$. Индикаторным электродом служит Ag — AgCl, электродом сравнения — Ag-электрод, погруженный в 0,1 н. $AgNO_3$. В титруемый р-р вводят C_2H_5OH в кол-ве 74% от конечного объема р-ра. Анализируемую пробу 0,15 *г* растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* C_2H_5OH и титруют р-р 0,1 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ (10,38 *г* $Hg(NO_3)_2$ растворяют в 19,2 *мл* 6 н. HNO_3 и разбавляют водой до 1 *л*; титр устанавливают по дважды перекристаллизованному NaCl). Присутствие 12 *мг-экв* к-ты и изменение конц-ии $Hg(NO_3)_2$ в конце титрования не влияет на результаты анализа. Отсутствие осадка в титруемом р-ре является преимуществом описанного метода перед аргентометрическим. А. Петренко

50026. **Меркуроредуктометрическое определение гипохлорита. Тараян В. М., Меликсетян А. П.,** Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 60, 73—82 (рез. арм.)

Разработано 2 варианта меркуроредуктометрич. определения ClO^-. По 1-му варианту к 30 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 0,5 *г* KBr (титрование в отсутствие KBr приводит к заниженным результатам вследствие частичной потери Cl_2), 17 *мл* 7 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром $HgNO_3$ до появления неисчезающей мути. По 2-му варианту к анализируемому р-ру вместо KBr прибавляют 100 *мл* 2%-ного р-ра соли Мора, нагревают при 40—45° в течение 2—3 мин. для полного завершения р-ции между ClO^- и Fe^{2+}, охлаждают, прибавляют 15—20 *мл* 40%-ного р-ра NH_4SCN и титруют 0,1 н. р-ром $HgNO_3$ до исчезновения красной окраски роданидного комплекса Fe^{2+}. При определении 0,5—1,5 *мг-экв* ClO^- обоими вариантами ошибка $< 0,85\%$. А. Немодрук

50027. **Определение содержания брома в пластовых водах нефтяных месторождений. Равикович Х. А.,** Новости нефт. техн. Геология, 1957, № 6, 37

В пробирку с притертой пробкой емк. 20 *мл* помещают 10 *мл* анализируемой воды, последовательно прибавляют 8 капель конц. HCl, 8 капель 10%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 2 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают, охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют 1 *мл* р-ра фуксиносерной к-ты, перемешивают, прибавляют 2 *мл* $CHCl_3$, энергично перемешивают в течение 1 мин. и развивающуюся окраску сравнивают с окраской стандартных р-ров. Для приготовления стандартных р-ров в такие же пробирки помещают 8,0; 5,0; 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,7; 0,5 и 0,2 *мл* 0,005 н. $KMnO_4$ и разбавляют водой до 10 *мл*; полученные р-ры соответствуют 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 и 0,6 *мг/мл* Br_2 и могут сохраняться в темноте в течение 2—3 дней. А. Зозуля

50028. **Определение радона и торона в воздухе. Кортьер** (Determination of radon and thoron in air. Courtier G. B.), Nature, 1957, 180, № 4582, 382—383 (англ.)

Исходя из известных ур-ний, описывающих распад материнского в-ва, находящегося в подвижном равновесии со своими продуктами распада (ПР), выведены упрощенные симметрич. выражения, облегчающие определение содержания Rn и Tn в воздухе. Выражения, определяющие число частиц каждого типа, излучаемых ПР Rn из фильтрующего материала за отрезок времени $t_2 - t_1$ после окончания фильтрования образца исследуемого воздуха в течение промежутка времени T, имеют вид: для RaA (α): $\Lambda_A^2 Aa$, для RaB (β): $\Lambda_A^3 Aa/(\Lambda_A - \Lambda_B) + \Lambda_B^3 Bb/(\Lambda_B - \Lambda_A)$, для RaC (β): $\Lambda_A^4 Aa/(\Lambda_A - \Lambda_B) \cdot (\Lambda_A - \Lambda_C) + \Lambda_B^4 Bb/(\Lambda_B - \Lambda_A)(\Lambda_B - \Lambda_C) + \Lambda_C^4 Cc/(\Lambda_C - \Lambda_A)(\Lambda_C - \Lambda_B)$, для RaC′ (α): $\Lambda_A^5 Aa/(\Lambda_A - \Lambda_B)(\Lambda_A - \Lambda_C)(\Lambda_A - \Lambda_{C'}) + \ldots$ три симметричных члена. В этих выражениях $A = 1 - \exp(-T/\Lambda_A)$; $B = 1 - \exp(-T/\Lambda_B)$; $C = 1 - \exp(-T/\Lambda_C)$ и т. д.; $a = \exp(-t_1/\Lambda_A) - \exp(-t_2/\Lambda_A)$; $b = \exp(-t_1/\Lambda_B)$; — $-\exp(-t_2/\Lambda_B)$ и т. д., а Λ_A, Λ_B, Λ_C и $\Lambda_{C'}$ представляют собой величины, обратные константам распада λ_A, λ_B, λ_C и $\lambda_{C'}$ соответствующих ПР. Указанные выражения при подстановке численных значений величин Λ сводятся к следующим простым выражениям: для RaA (α) $19{,}4\,Aa$; для RaB (β) $-2{,}5\,Aa + 1{,}687\,Bb$, для RaC (β) $0{,}5\,Aa + 6{,}367\,Bb - 2{,}652\,Cc$ и практически такое же для RaC′ (α), так как $\Lambda_{C'}$ очень мало. После оценки соответствующих отрезков времени каждое из полученных выражений умножают на фактор эффективности счета соответствующих частиц, а также на фактор $2{,}22\,vx$, в котором v — скорость фильтрования воздуха в *л/мин*, а x — неизвестная конц-ия Rn в *μμ кюри/л*. Решение для x получают из ур-ний после приравнивания каждого выражения к наблюдаемому числу отсчетов. Если в начальный момент времени равновесие между Rn и его ПР еще не достигнуто, то образец воздуха сначала изолируют и фильтруют спустя промежуток времени, достаточный для установления подвижного равновесия. Вышеприведенные выражения в этом случае несколько модифицируются с учетом периода ожидания. Аналогичным образом могут быть составлены соответствующие выражения для ПР Tn, и так как один из этих ПР — ThB — имеет бо́льшую продолжительность жизни, чем ПР Rn, то это позволяет определять Tn в присутствии относительно больших кол-в Rn. An и его ПР не могут быть обнаружены в присутствии Rn. А. Горюнов

50029. **Определение роданистого натрия в растворах при мышьяковом способе сероочистки. Голянд С. М.,** Тр. Гос. н.-и. ин-та по пром. и сан. очистке газов, 1957, вып. 1, 96—104

Для определения NaSCN (60—120 *г/л*) при мышьяковом способе сероочистки SCN^- окисляют в кислой среде бромом до BrCN и определяют йодометрически. Избыток Br_2 связывают фенолом или, что лучше, муравьиной к-той. К 10 *мл* анализируемого р-ра добавляют 40—50 *мл* воды, 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и бромную воду до появления интенсивно оранжевой окраски. Через

2—4 мин. прибавляют 3 *мл* $\sim$90%-ного р-ра HCOOH или 2 *мл* 5%-ного р-ра фенола, выдерживают 25 мин., прибавляют 1 *г* KJ, выдерживают в темноте 5 мин. и титруют выделившийся йод 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Ошибка определения 1%. Не мешают 15—20 *г/л* As_2O_3 и 250 *г/л* $Na_2S_2O_3$. Н. Чудинова

50030. Краткий обзор современных методов определения редких и рассеянных элементов в рудах. Зайковский Ф. В., Бюл. научно-техн. информ. М-во геол. и охраны недр. СССР, 1957, № 7, (12), 64—66

Обзор методов определения Ti, Nb, Ta, Zr, Ge, Se, Te, Ga, In, Be, Re и редкоземельных элементов в рудах. Библ. 25 назв. Ф. Судаков

50031. Одновременное определение воды и двуокиси углерода в горных породах и минералах. Райли (Simultaneous determination of water and carbon dioxide in rocks and minerals. Riley J. P.), Analyst, 1958, 83, № 982, 42—49 (англ.)

Описан прибор (приведена схема) для одновременного определения H_2O и CO_2 в горных породах и минералах, состоящий из печи для сожжения, печи с Cu-спиралью и Ag (нанесенным на пемзу), системы поглотительных трубок с $Mg(ClO_4)_2$ для поглощения H_2O и с асбестом (пропитанным NaOH и $Mg(ClO_4)_2$) для поглощения CO_2 и барботера с насыщ. р-ром CrO_3 в 85%-ном р-ре H_3PO_4, помещаемого при анализе проб с > 0,5% S между трубками для поглощения CO_2 и H_2O. Пробу (0,5—1,5 *г*) в лодочке из глинозема, выложенной Ni-фольгой, помещают в печь с т-рой 1100—1200° и нагревают в течение 30—40 мин.; H_2O и CO_2 при нагревании уносятся током N_2 ($\sim$3 *л/час*). С помощью этого прибора в течение 1-го рабочего дня можно производить $\sim$12 анализов. Результат контрольного опыта составляет 0,1—0,2 *мг/час*. Установлено, что при анализе даже самых огнеупорных минералов (тальк, топаз, флогопит, эпидот, ставролит) H_2O полностью удаляется в течение 30-минутного нагревания проб при 1200°. При анализе горных пород, содержащих $\sim$5% H_2O, среднеквадратичная ошибка при навеске 0,5 *г* составляет ±0,4%. Установлено, что известный метод Пенфильда для определения H_2O в горных породах и минералах дает заниженные результаты вследствие неполного удаления и поглощения H_2O. Т. Леви

50032. Фазовый анализ вольфрамовых руд и концентратов. Солнцев Н. И., Леонтьева К. Д., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1958, № 14, 155—168

Разработан метод фазового анализа вольфрамовых руд и концентратов с раздельным определением W тунгстита (I), шеелита (II), гюбнерита (III) и вольфрамита (IV). 0,1—0,5 *г* тонкоизмельченного (< 0,043 *мм*) концентрата или руды нагревают 4 часа с NH_4OH (уд. в. 0,91) при 60°. Нерастворившийся остаток (НО) отфильтровывают, промывают и в случае большого содержания I повторяют обработку р-ром NH_4OH; при этом W полностью переходит в р-р. НО перемешивают 2 часа с 1 н. $H_2C_2O_4$ при 18—20°; при этом в р-р переходит W II. НО отфильтровывают, промывают и нагревают 20 мин. с 2,4 н. HCl при $\sim$100°; в р-р переходит W III и IV только частично, причем кол-во W, перешедшего из III, в 4 раза превышает кол-во W, перешедшего из IV, независимо от кол-ва III и IV в НО. Определяя степень перехода W в р-р по его содержанию в р-ре и в НО и пользуясь спец. графиком, находят кол-во W III и IV. В полученных р-рах W (в зависимости от его содержания) определяют весовым или фотометрич. роданидным методами. Определение W I проводят только фотометрич. методом после удаления NH_3 кипячением. Результаты фазового анализа искусств. смесей, содержащих I, II, III и IV, а также образцов руд и концентратов показывают, что разработанная методика позволяет с удовлетворительной точностью раздельно определять W I, II, III и IV. В материалах, в которых совместно присутствуют III и IV, точность определения W III и IV несколько понижена. А. Немодрук

50033. Метод анализа смеси Sn, SnO, SnO_2. Гаицци (Metodi di analisi di miscele Sn, SnO, SnO_2. Gauzzi Franco), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1316—1320 (итал.)

Для анализа смеси Sn, SnO, SnO_2 использован описанный ранее метод (РЖХим, 1954, 16797). Металлич. Sn выделяют обработкой пробы 5%-ным р-ром $Fe_2(SO_4)_3$ в среде CO_2 при $\sim$20° (продолжительность обработки колеблется 1—4 час. в зависимости от того, является ли анализируемая смесь чисто механической или представляет собой продукт диспропорционирования SnO). Остаток, состоящий из Sn и SnO_2, отфильтровывают, а в фильтрате определяют Fe^{2+} титрованием р-ром $KMnO_4$ в присутствии H_3PO_4; по полученному результату рассчитывают кол-во Sn. Остаток (SnO, SnO_2) обрабатывают в течение 1 часа на водяной бане водн. р-ром, содержащим 4% $H_2C_2O_4$ и 4% $(NH_4)_2C_2O_4$; остаток, состоящий из SnO_2, прокаливают при 950—1100° и взвешивают. К р-ру прибавляют 2—3 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, разбавляют водой до 100 *мл* и определяют SnO электролизом в форме Sn (сетчатые Pt-электроды, омедненный катод, напряжение 2—3,5 *в*, сила тока < 0,7 *а*, т-ра 60—70°, продолжительность электролиза 7—8 час. при 0,2 *г* Sn). При анализе искусств. смесей, содержащих 33,12 и 37,19% Sn, 33,58 и 42,98% SnO и 33,30 и 29,83% SnO_2, описанным методом определены соответственно 33,33 и 27,70% Sn; 33,02 и 41,64% SnO и 34,37 и 30,77% SnO_2. Т. Леви

50034. Спектральный анализ портландцемента и исходного сырья. Лисар (The spectro-chemical analysis of Portland cement and its raw materials. Lesar D.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 11, № 11, 236—245 (англ.)

Полный анализ цемента включает определение SiO_2, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SO_3, MgO, Na_2O и K_2O. С целью упрощения и ускорения анализа SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3 определяют фотометрически (Si — в форме желтого кремнемолибденового комплекса, Al и Fe — в форме комплексов с ферроном), SO_4^{2-} — турбидиметрически в форме $BaSO_4$, CaO и MgO — титрованием комплексоном III, а Na_2O и K_2O — пламеннофотометрически. По сравнению с обычной методикой продолжительность полного анализа цемента сокращается в 4 раза. Описанная автором методика применима также для анализа известняка. Б. Львов

50035. Сравнение дугового и искрового методов возбуждения спектров при одном методе анализа сталей. Камуньяс, Каррансьо (Comparaison des excitations par arc et par étincelle dans une méthode speciale d'analyse des aciers. Camuñas A., Carrancio H.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 437—440 (франц.)

Описан способ прибора аналитич. линий Cr при определении этого элемента в сталях по методу Калькера (Calker J., Spectrochim. Acta, 1944, 2, 333). Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$, где ΔS — разность плотностей двух линий Cr. Установлено, что вследствие влияния третьих элементов градуировочные графики в нормальных координатах (с линией сравнения Fe) криволинейны, тогда как в вышеуказанных координатах эти графики прямолинейны, так как из основного ур-ния $I = KC^n$ следует, что $\Delta S = \gamma(n_1 - n_2)\lg C + \gamma \lg (K_1/K_2)$, где γ — коэф. контрастности фотоэмульсии. Дуговой метод возбуждения спектра предпочтительнее, так как имеется воз-

можность подобрать пары линий, дающие наиболее крутые градуировочные графики. Для анализа могут быть использованы пары линий (в А): Cr 3049,9 — Cr 2975,5; Cr 3049,9 — Cr 3053,9; Cr 3039,78 — Cr 3034,19. Т. Гуревич

50036. **Масс-спектрографическая идентификация примесей в алюминии. Флуберг, Ферси** (Mass-spectrographic identification of impurities in aluminium. Floberg Sven, Fursey Anita), J. Inst. Metals, 1957, 86, № 2, Bulletin, 4, № 2, 11 (англ.)

Масс-спектрограф с двойной фокусировкой и вакуумной высоковольтной искрой применен для идентификации примесей в алюминии при содержаниях $\sim 10^{-4}$%. Анализируемые образцы вставляли в источник ионов в виде стержней диам. 1—2 *мм*. В течение одной экспозиции прибор регистрировал элементы с ат. в. 6—250. Масс-спектрографич. методом удалось идентифицировать такие элементы, как, напр., Pb, As, Sb, которые находились в анализируемых образцах в кол-вах, не открываемых спектральным методом. Приведена таблица сравнения результатов определений 29 элементов (от B до Th), выполненных масс-спектрографич. и спектральным методами. А. Ш.

50037. **Спектральное определение следовых количеств примесей в продажном хлориде аммония. Бейер, Эпли** (Spectrochemical determination of trace impurities in commercial grade ammonium chloride. Beyer K. W., Aepli O. T.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1779—1780 (англ.)

К пробе NH_4Cl 25 *г* прибавляют 10 *мл* 1%-ной H_3PO_4, связывающей присутствующие примеси в нелетучие соединения, и высушивают при 130° в течение 1 часа. Полученную смесь помещают в Pt-тигель емк. 20 *мл* и медленно сублимируют NH_4Cl. Остаток растворяют в 5 *мл* HNO_3, выпаривают досуха, прибавляют 1 *мл* HF, нагревают для удаления Si и добавляют несколько капель HNO_3, 1 *мл* р-ра буфера (5 *мг* Bi + 50 *г* $NaNO_3$ в 1 *л*) и 1 *мл* р-ра $(CH_3COO)_2Zn$, служащего внутренним стандартом. 1 каплю полученного р-ра помещают на предварительно смоченный 2 каплями керосина графитовый электрод и высушивают при 130° в течение 1 часа. Спектр возбуждают в высоковольтной дуге переменного тока (*V* 2300 *в*, *I* 5 *а*) при аналитич. промежутке 1 *мм*. Спектры фотографируют после 15-секундного предварительного обжига в течение 30 сек. при 2,5 *а*. $1{,}10^{-5}$—$1{,}10^{-3}$% Ni, Fe, Pb и Cu определяют с ошибкой ~ 10%. В. Львов

50038. **Быстрые методы анализа золы топлива. I. Фотометрическое определение кремния, алюминия, железа, титана и фосфора. II. Определение кальция, магния, натрия и калия. III. Определение меди, никеля, кобальта, цинка, марганца и ванадия. Радмахер, Шмиц** (Analytische Schnellmethoden zur Untersuchung von Brensstoffasche. I. Photometrische Bestimmung von Silicium, Aliminium, Eisen, Titan und Phosphor. II. Bestimmung von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium. III. Bestimmung von Kupfer, Nichel, Kobalt, Zink, Mangan und Vanadium. Radmacher W., Schmitz W.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 15-16, 225—230; № 17-18, 270—274; № 19-20, 308—312 (нем.)

Описаны фотометрич. (Si, Al, Fe, Ti, P, Mn и V), комплексометрич. (Ca, Mg), пламеннофотометрич. (Na, K) и полярографич. (Cu, Ni, Co и Zn) методы анализа угольной золы с приведением разработанных авторами методик разложения проб и определения отдельных элементов. Ф. Судаков

50039. **К определению водорастворимых солей в почвах. Чжао Шан-пу, Хоу Чжу-ю**, Шуйвэнь дичжи. Гунчэн дичжи, 1957, № 11, 34—37 (кит.)

Обсуждаются вопросы предотвращения прохождения через фильтр колл. частиц (КЧ) в процессе фильтрования водн. вытяжки при определении общего содержания водорастворимых солей в лёссовых и других почвах. Обычное фильтрование даже через самый плотный фильтр или центрифугирование не дают прозрачного фильтрата. Применение активированного угля (АУ) в качестве адсорбента позволяет быстро отделить КЧ, не изменяя колич. содержания катионов и анионов в фильтрате. Так, без добавления АУ даже при 13-кратном фильтровании 500 *мл* мутной вытяжки невозможно получить прозрачный фильтрат, а в присутствии 0,6—1,0 *г* АУ КЧ отделяются полностью уже при однократном фильтровании. При определении водорастворимых солей в почвах улучшенным методом к 100 *г* тщательно измельченной почвы прибавляют 500 *мл* воды, перемешивают 0,5 часа, выдерживают 8—10 час., прибавляют 0,2—0,5 *г* АУ, перемешивают, отстаивают 2 часа, фильтруют через двойной фильтр с отсасыванием (если фильтрат мутный, то его фильтруют вторично через тот же фильтр), отбирают 100—200 *мл* фильтрата, выпаривают досуха, прибавляют 25 *мл* 1%-ного р-ра Na_2CO_3 (для перевода солей в негидратированную форму), снова выпаривают досуха, сушат при 180° и взвешивают. А. Петренко

50040 Д. **Карбонатный метод отделения микроколичеств урана от железа. Аполлонова А. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Радиевый ин-т АН СССР, Л., 1958

50041 Д. **Разработка методов рентгеноспектрального анализа редкоземельных элементов и их применение для геохимии. Туранская Н. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т геохимии и аналит. химии АН СССР, М., 1958

50042 Д. **Спектральный анализ горного хрусталя и кварцевого стекла на примеси. Семенов Н. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

50043. **Определение азота в солях производных пиридина с галоидными и кислородогалоидными кислотами полумикрометодом Кьельдаля. Фиш, Колльер** (Semimicro-Kjeldahl procedure for pyridinium halide and oxyhalide salts. Fish Velmer B., Collier Phillip R.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 151—152 (англ.)

Для определения N в хлоридах, йодидах и перхлоратах производных пиридиния предложено разлагать в-во серной к-той в присутствии катализаторов: Sn или $SnCl_2$. Навеску в-ва, содержащую ~ 1,5 *мг* N, берут в стаканчик, сделанный из чистой Sn-фольги, весом ~ 140 *мг* и помещают в колбу для разложения емк. 30 *мл*. Прибавляют 1,5 *г* катализатора (K_2SO_4 + + $CuSO_4$) и 4 *мл* конц. H_2SO_4. Разложение ведут до обесцвечивания и затем еще 2 часа. NH_3 отгоняют в аппарате Прегля — Парнаса — Вагнера и титруют обычным способом. Абс. ошибка $< 0{,}1$% при содержании 5—10% N. В отсутствие Sn получаются пониженные результаты анализов. Н. Безингер

50044. **Объемные методы определения хлора в метилхлорсилане и фенилхлорсилане. Хирата, Такигучи** (Hirata Fumio, Takiguchi Toshio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1204—1206 (японск.)

30—170 *мг* CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $C_6H_5SiCl_3$ или $(C_6H_5)_2SiCl_2$ подвергали гидролизу в запаянном капилляре, определяли Cl^- методами Фольгарда, Мора и Фаянса. Метод Фаянса (титрование р-ром $AgNO_3$ в

присутствии флуоресцеина) дает лучшие результаты и позволяет определять Cl при конц-иях 0,003—0,025 н. с точностью ±0,2%. Ким Су Ен

50045. Определение следов галоидов в нефтепродуктах методом сожжения и амперометрического титрования. Кали, Лавленд, Партикян (Combustion-amperometric titration of traces of halogen in petroleum products. Cali Lawrence J., Loveland J. West, Partikian Dorothy G.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 74—77 (англ.)

Для определения следов галоидов в бензоле, толуоле и лигроине предложен метод сожжения в смеси O_2 и H_2 в закрытой системе под давлением. Аппарат для сожжения состоит из кварцевой трубки, абсорбера, регуляторов подачи O_2 и H_2, ротаметра и горелки Бекмана (приведен рис.). Прибор дает возможность сжигать 50 *г* образца в течение 30 мин. Образующиеся при сожжении Cl^- поглощают 0,1 н. р-ром Na_2CO_3 и титруют амперометрически 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ после подкисления HNO_3. Метод обеспечивает определение Cl при содержании его 0,0001—0,001%. Стандартное отклонение результатов анализа 0,00006%. Н. Безингер

50046. Определение фосфора в органических соединениях. Быстрый микро- и полумикрометод. Флейшер, Саутуэрт, Ходеккер, Таккерман (Determination of phosphorus in organic compounds. Rapid micro and semimicromethod. Fleischer Kenneth D., Southworth Burnett C., Hodecker John H., Tuckerman Murray M.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 152—154 (англ.)

Метод Шенигера сожжения органич. в-ва в колбе, наполненной O_2 (РЖХим, 1956, 1186; 1957, 44908), применен к анализу фосфорорганич. соединений. При полумикроопределении навеску в-ва, содержащую ~1 *мг* P, заворачивают в фильтровальную бумагу и прикрепляют к платиновой проволоке, впаянной в стеклянную пробку колбы емк. 300 *мл* и не доходящей до дна колбы на 2,5 *см*. В колбу наливают 5 *мл* HNO_3 (1 : 2) и наполняют ее O_2. Бумагу поджигают и быстро закрывают колбу. По окончании горения колбу встряхивают так, чтобы весь P_2O_5 растворился в к-те, р-р нагревают до кипения, переносят в стакан, прибавляют 2 *мл* р-ра $MgCl_2$ (50 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 100 *г* NH_4Cl в 1 *л* H_2O), каплю р-ра метилового оранжевого, подщелачивают NH_4OH и оставляют на холоду на 2—4 часа. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают 5%-ным NH_4OH и растворяют в 1 *мл* 1 н. HCl. К р-ру прибавляют 10,00 *мл* 0,01 н. р-ра этилендинитрилтетрауксусной к-ты, 2 *мл* 3 н. NH_4OH и ~100 *мг* индикаторной смеси эриохромового черного Т и NaCl (1 : 1000) и титруют 0,01 н. р-ром $MgCl_2$ до красной окраски. При микроопределении сжигают навеску в-ва, содержащую 0,2 *мг* P, и в 0,02 ч. полученного р-ра определяют образовавшуюся H_3PO_4 колориметрически с помощью р-ра молибдата аммония и основного карбоната висмута в среде разб. H_2SO_4 в присутствии аскорбиновой к-ты, применяя светофильтр с максимумом пропускания 660 *мμ*; точность полумикроопределений 0,5%, микроопределений 2%. Н. Безингер

50047. Определение оксиалкиленовых групп в гликолях и простых и сложных эфирах гликолей и полигликолей. Сиджа, Старк, Гэрис, Стал (Determination of oxyalkylene groups in Glycols and glycol and polyglycol ethers and esters. Siggia Sidney, Starke A. C., Jr, Garis J. J., Jr, Stahl C. R.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 115—116 (англ.)

Метод основан на том, что при взаимодействии гликолей и простых и сложных эфиров гликолей и полигликолей с HJ образуется по 1 молю 1,2 дийодалкана на каждую оксиалкиленовую группу (ОГ). Образующиеся 1,2-дийодалканы нестабильны и отщепляют 1 моль J_2, превращаясь в соответствующий алкилен. 5 *мл* HJ (55—58%-ной, не содержащей свободного J_2) и навеску в-ва (0,001—0,002 моля ОГ) нагревают в токе CO_2 в колбе с вертикальным холодильником и кипятят смесь 90 мин. (при анализе этиленгликоля 45 мин.), затем вливают через холодильник 15 *мл* 20%-ного р-ра KJ, причем растворяют кристаллы J_2, промывают холодильник водой (2 × 10 *мл*) и выделившийся J_2 титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно ведут контрольный опыт. При анализе диоксана через холодильник пропускают ледяную воду; CO_2 подают медленно и после 45 мин. умеренного кипячения вводят еще 5 *мл* HJ. Метод непригоден для анализа соединений, содержащих свыше 2 смежных групп OH, несмежные группы OH, в-в, в которых ОГ связана с N, и эпоксидов. Т. Леви

50048. Фотоколориметрический метод определения феноксигрупп в кремнийорганических соединениях. Крешков А. П., Борк В. А., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 764 (рез. англ.)

Метод основан на гидролитич. отщеплении феноксигрупп и фотометрич. определении образующегося фенола в виде голубого индофенола. Навеску кремнийорганич. соединения растворяют в 5—6 *мл* спирта, прибавляют 4 *мл* конц. NH_4OH, кипятят 3—4 мин., отфильтровывают осадок, промывают его водой, фильтрат разбавляют до 25 *мл*, прибавляют 30 капель хлорной или бромной воды, нагревают р-р в колбе с обратным холодильником 5 мин. на водяной бане и фотометрируют. И. Чудакова

50049. Изотопный анализ. Определение органических соединений при помощи изотопа хлора-36. Сёренсен (Isotopfortyndingsanalyser. Bestemmelser af organiske forbindelser ved chlor-36-isotopfortyndingsanalyser. Doktorafhandling — autoref. Sørensen Poul), Kemisk, 1957, 38, № 10, 75—76 (датск.)

Разработаны методы определения многих органич. соединений, основанные на получении их хлорсодержащих производных или продуктов взаимодействия с хлорсодержащими соединениями, меченными Cl^{36}, и измерении β-излучения. Cl^{36} является стабильным изотопом, излучающим жесткие β-лучи ($E_{макс.}$ = =0,714 *Мэв*), измеримые при помощи Г.—М.-счетчика. Осуществлено определение хлорсодержащих феноксиуксусных к-т (с погрешностью ~1%), ацилируемых соединений, количественно взаимодействующих с хлорангидридом 3-хлоранисовой к-ты (фенола, пирокатехина, CH_3OH, этиленгликоля, анилина, этилендиамина, *о*-крезола, 4-хлор-*о*-крезола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2-(2,4-дихлорфенокси)-этанола), карбоновых к-т, количественно взаимодействующих с *п*-хлорфенилфосфазо-*п*-хлоранилидом (уксусной, стеариновой и бензойной к-т) и соединений, количественно взаимодействующих с *п*-хлоранилином (хлорангидридов и ангидридов к-т). Метод применим также для оценки степени чистоты органич. продуктов. Т. Леви

50050. Границы применения измерений диэлектрических постоянных для органического анализа. Феллони, Тантилло (Sui limiti di applicabilità delle misure di costante dielettrica all'analisi organica. Felloni Liliana, Tantillo Egle), Ann. chimica, 1957, 47, № 6, 751—758 (итал.)

Измерения диэлектрич. постоянных (ДП) могут служить для колич. анализа смеси двух органич. в-в при достаточно большой разнице между величинами ДП отдельных компонентов. Измерения производят с помощью мультидекаметра ДК 06 с частотой колебаний 100 *кгц* — 12 *Мгц*, чувствительностью измерений ДП 10^{-4} и погрешностью измерений ±0,01—

0,06%. При анализе смеси C_6H_6-тиофен (I) чувствительность определения ~ 0,1 вес.% I (или 0,038 вес.% S). При 25 ± 0,02° ДП C_6H_6 2,272, ДП I 2,732. Для конц-ий I > 10% погрешность определения меньше погрешности прибора. Н. Туркевич

50051. Сообщения о количественных анализах по инфракрасным спектрам. 10. Анализ смесей третичных бутилфенолов. Кюри. 11. Анализ смесей хлорбензолов. Гудсон. 12. Определение диэтил-диэтилмалоната в диэтил-этилмалонате. Уошберн 13. Анализ смесей гексахлорциклогексана методом инфракрасной абсорбции. Гудсон (Infrared quantitative analysis data. Series 10—13. Analysis of tert-Butyl phenol mixtures. Curry Robert P. Analysis of chlorobenzene mixtures. Hudson R. L. Determination of diethyl diethylmalonate in diethyl ethylmalonate. Washburn W. H. Analysis of hexachlorocyclohexane mixtures by infrared absorption. Hudson R. L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1717—1718 (англ.)

Все перечисленные ниже в-ва определяли в р-рах в CS_2, содержащих 0,5—1,0 *мг* в-ва в 25 или 50 *мл* р-ра, на спектрофотометре Перкин-Эльмера с призмой из NaCl. Точность определений 0,1—1,0%. В скобках приведены содержания определяемых в-в в смесях в %: 2,6-ди- (45—80), 2,4-ди- (0—10), 2,4,6-три- (10—25) и *о*-третич (10—25) бутилфенолы, фенол (0—10), 1,2-ди- (0—5), 1,3-ди- (0—5), 1,4-ди- (0—5), 1,2,3-три- (0—30), 1,2,4-три- (40—80), 1,2,3,4-тетра- (0—5), 1,2,3,5-тетра- (0—10) хлорбензолы. Диэтилдиэтилмалонат определялся в интервале конц-ий 10—100%. В смесях хлорциклогексанов определены следующие соединения: γ- (0—25 и 20—100), α- (0—100), δ- (0—50) и ε-гексахлорциклогексаны (0—40); η- (0—25), γ- (0—20), δ- (0—20), ε- (0—20) и α-гептахлорциклогексан (0—20) и 1,2,3,4-тетра-5-хлорциклогексен (0—20). Предыдущую часть см. РЖХим, 1958, 24693

Д. Васкевич

50052. Определение метилового спирта и метилацетата в винилацетате методом инфракрасной спектрометрии. Нисино, Коминами (Nishino Yutaka, Kominami Tsugio), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 8, 507—510 (японск.)

Незначительные кол-ва CH_3OH и метилацетата в винилацетате трудно определяются хим. методами. Применен метод ИК-спектрометрии. Винилацетат слабо поглощает при ~3 μ. По интенсивности поглощения при 2,78 μ и 3,37 μ можно определять соответственно содержание CH_3OH (при конц-иях 0,05—2,00 об.%) с точностью ±0,03 об.% и метилацетата (при конц-иях 0,2—6,0 об.%) с точностью ±0,2 об.%.

Ким Су Ен

50053. Определение этанола в хлороформе методом спектрометрии в инфракрасной области. Сальвесен (Infrarød spektrofotometrisk bestemmelse av etanolinnholdet i kloroform. Salvesen Bjarne), Medd. Norsk farmac. selskap., 1957, 19, № 4, 49—52 (норв.; рез. франц.)

Для определения C_2H_5OH в хлороформе предложен метод спектрометрии в ИК-области, включающий измерение при волновом числе 877 *см*$^{-1}$, при котором поглощение $CHCl_3$ является ничтожным. Измерения вели с двухлучевым спектрометром Перкина — Эльмера, модель 21, в 0,3 *мм*-кювете. Анализы описанным методом и методом Французской фармакопеи 1949 г. дают совпадающие результаты. Т. Леви

50054. Применение комплексометрического метода для определения эфиров и хлоридов моноэфиров щавелевой кислоты. Эннар, Мерлен (Application de la chélatométrie au dosage des esters et chlorures de mono-esters oxaliques. Hennart Claude, Merlin Eugène), Analyt. chem. acta, 1957, 17, № 6, 534—537 (франц.; рез. англ. нем.)

Метод определения эфиров и хлоридов моноэфиров $H_2C_2O_4$ основан на их омылении, осаждении $C_2O_4^{2-}$ в форме CaC_2O_4 и комплексометрич. определении непрореагировавших Ca^{2+}. К навеске в-ва (~0,002 моля) прибавляют 10 *мл* 1 н. спирт. р-ра NaOH и нагревают в водяной бане 1 час. Охлаждают, прибавляют 10 *мл* CH_3COOH (конц-ии и получение реактивов см. РЖХим, 1958, 46440), кипятят для удаления CO_2, вводят при кипячении 50 *мл* 1 *М* р-ра CH_3COONa, 25 *мл* 0,2 *М* р-ра $CaCl_2$, охлаждают, разбавляют прокипяченной водой до 250 *мл* и фильтруют. К 25 *мл* фильтрата прибавляют 10 *мл* Mg-реактива, несколько капель 0,02%-ного р-ра эриохром черного Т, нагревают до 50° и титруют 0,02 *М* р-ром комплексона III; погрешность определения < 10%. Т. Леви

50055. Метод идентификации пентитов и гекситов. Баддили, Бьюкенен, Карс (A method for the identification of pentitols and hexitols. Baddiley J., Buchanan J. G., Carss B.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4138—4139 (англ.)

При хроматографич. определении на бумаге многоатомных спиртов (МС) возможно только разделение их на классы (тетриты, пентиты, гекситы). Определение отдельных в-в может быть основано на различном их отношении к нагреванию с разб. к-той. Напр., рибит превращается в 1:4-ангидрорибит, а арабит и ксилит почти не изменяются. Эти 3 пентита можно идентифицировать после воздействия 2 н. HCl при 100° в течение 17 час., выпаривания и хроматографирования на бумаге при проявлении р-ром — *н*-пропиловый спирт-NH_4OH (уд. в. 0,88)-вода (6 : 3 : 1). Для идентификации изменившихся МС и ангидросоединений (А) хроматограмму высушивают при 80°, опрыскивают 2%-ным р-ром перйодата Na, выдерживают 7 мин. при 60° в атмосфере азота, затем выдерживают в атмосфере SO_2 и опрыскивают р-ром реактива Шиффа (1 *г* розанилина растворяют в 50 *мл* H_2O, пропускают SO_2 до обесцвечивания и разбавляют водой до 1 *л*). Гекситы при подобных условиях также в различной степени превращаются в А и дают на хроматограмме характерные пятна (приведены окраски пятен и значения R_f для МС и соответствующих А). Для определения достаточно 100 γ МС. М. Пасманик

50056. Определение уксусной кислоты в присутствии масляной с помощью радиоактивного индикатора. Лотменцева Е. М., Харин А. Н., Уч. зап. Краснодарск. гос. пед. ин-та, 1957, вып. 15, 209—216

К исходному р-ру уксусной к-ты (I) (0,06 *мг-экв/мл*) прибавляют определенное кол-во $C^{14}H_3COOH$ и по величине β-излучения смеси I, содержащей меченый атом C^{14}, с масляной к-той (II), определяют содержание I в смеси. β-Излучение измеряют торцевым счетчиком ТМ-20 со слюдяным окошком диам. 2 *см*, толщина слюды 15—20 μ. Счетчик устанавливают в свинцовом домике всегда в одном положении, для чего применяются спец. приспособления. Метод использован для определения I в смеси I и II, адсорбированной на угле. В фарфоровом тигле смешивают 1 *см*^{3} шихты из березового угля № 11 (~ 0,21 *г* сухого угля), содержащей адсорбированную смесь к-т, с 0,8 *мл* 1 н. р-ра NaOH, смесь упаривают при 60°, сухой уголь истирают в порошок и измеряют активность β-излучения в слое толщиной 2,5 *мм*. Высушивание образцов перед измерением необходимо, так как вода поглощает β-излучение. Содержание I определяли по калибровочным графикам, составленным на основании анализа искусств. смесей угля и I. При определении 0,1—0,01 *мг-экв* I в смеси с II максим. относительная ошибка 5,4—9,4%. Д. Васкевич

50057. Потенциометрическое определение амидов в среде уксусного ангидрида. Уаймер (Potentiometric determination of amides in acetic anhydride. Wimer David C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 77—80 (англ.)

Предложен простой и удобный способ прямого определения амидов методом потенциометрич. титрования в среде уксусного ангидрида (I) р-ром $HClO_4$ в лед. CH_3COOH с помощью каломельного и стеклянного электродов. 0,006—0,009 моля в-ва растворяют в 100 *мл* I; к 10 *мл* р-ра прибавляют 100 *мл* I и титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$, которую прибавляют порциями по 0,05 *мл*. Величина $\Delta E/\Delta V$ в эквивалентной точке для различных амидов колеблется от 100 до 500 *мв/мл*. Электроды перед употреблением выдерживают 12 час. в I. Для увеличения скачка потенциала и получения воспроизводимых результатов водн. р-р KCl в каломельном электроде заменяют на 0,1 *M* р-р безводн. $LiClO_4$ в I. Приведены кривые потенциометрич. титрования различных замещ. и незамещ. амидов. Для титрования формамида лучше пользоваться р-ром $HClO_4$ в диоксане. В приведенных условиях не титруются малорастворимые диамиды 2-основных к-т (за исключением малонамидов и тетразамещ. фталамидов), N-фенил- и α-фенилзамещ. амиды, а также ненасыщ. амиды с двойной связью, сопряженной с карбонильной группой, и др. Метод может применяться для определения смеси амида и амина, причем в среде I при 0° титруются оба в-ва, а в среде лед. CH_3COOH только амин. Н. Безингер

50058. Колориметрическое определение первичных аминов в ацетатах жирных аминов и жирных аминах. Майлун (Colorimetric dermination of primary amine in fatty amine acetates and fatty amines. Milun Albert J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1502—1504 (англ.)

Первичные жирные амины (I) и их ацетаты (II) образуют с салициловым альдегидом (III) ярко-желтые основания Шиффа, которые определяют фотометрически при 410 *мμ*. Вторичные (IV) и третичные (V) амины в присутствии избытка CH_3COOH с III не взаимодействуют. Поэтому можно определять I в смесях с IV и V и II в смесях с ацетатами IV и V. Навеску, содержащую 1,3—1,6 *ммоля* I (или II), растворяют в 14 (соответственно 17) *мл* $CHCl_3$, прибавляют из пипетки 6 (соответственно 3) *мл* р-ра 4 *мл* лед. CH_3COOH в 200 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* р-ра 5 *мл* III в 100 *мл* $CHCl_3$. Термостатируют при 30°, через 80 мин. после прибавления III разбавляют в мерной колбе $CHCl_3$ до 500 *мл*, выдерживают 10 мин. при 30°, наливают в кювету фотоколориметра и через 100 мин. после прибавления III измеряют оптич. плотность р-ра по сравнению с чистым $CHCl_3$. Воспроизводимость результатов ±0,6%. Метод использован для анализа высших жирных аминов и их ацетатов. Примеси незамещ. амидов, N-алкилацетамидов и нитрилов не мешают. Ю. Лянде

50059. Определение нитросоединений при помощи полифосфата 3-валентного титана. (Применение полифосфата в качестве маскирующего средства в объемном анализе). Судзуки, Мурамото, Уено, Сугано (Determination of nitro compounds with titanium (III) — polyphosphate solution. (Application of polyphosphate to masking volymetric analysis). Suzuki Susumu, Muramoto Yoshihiro, Ueno Morio, Sugano Teruzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 775—778 (англ.)

Нитросоединения (НС) определяют восстановлением избытком стандартного р-ра полифосфата Ti(3+) и титрованием избытка Ti^{3+} р-рами $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$ или $NaVO_3$ в присутствии индикаторов метиленового голубого дифениламина или индигокармина. 0,0300 *г* воздушно-сухого НС растворяют в 5 *мл* C_2H_5OH в трехгорлой колбе, прибавляют 25 *мл* ~ 0,1 н. р-ра полифосфата Ti(3+) (5 *г* металлич. Ti растворяют в 100 *мл* нагретой до 110—150° конц. H_3PO_4, уд. в. 1,82, нагревают р-р 1 час и разбавляют до 1 *л* ~0,1 н. р-ром $Na_5P_3O_{10}$; титр р-ра определяют титрованием р-ром $KMnO_4$), присоединяют к колбе обратный холодильник и трубку для пропускания CO_2, кипятят 5 мин. и, быстро охладив, титруют ~0,1 н. р-ром окислителя, пропуская через р-р CO_2 и прибавив индикатор перед концом титрования. При титровании многих НС в р-р необходимо вводить Fe^{2+}, так как в противном случае индикатор меняет окраску несколько раньше конца титрования. Метод испытан для 21 НС. В таблице приведены результаты титрования р-рами трех окислителей в присутствии трех упомянутых индикаторов. α-Нитронафталин, *n*-нитротолуол, *o*-нитробензолсульфамид, 2-нитро-*n*-толуидин и ди-*o*-нитрофенилдисульфид не удается количественно определить этим методом. Для анализа большинства остальных моно-, ди- и тринитросоединений надо подбирать наиболее подходящие титрант и индикатор. Р. Моторкина

50060. Объемный метод определения тетранитрометана в концентрированной азотной кислоте. Сакамаки, Исикава, Накамура (Sakamaki Isamu, Ishikawa Hajime, Nakamura Rikio), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 626—630 (японск.; рез. англ.)

Исследовано колич. определение тетранитрометана в конц. HNO_3 йодометрич. титрованием и получены удовлетворительные результаты. На основании изучения кривых титрования $Na_2S_2O_3$ йодом в различных условиях предложена схема прибора для установления конечной точки титрования с помощью оптич. индикатора настройки. Было найдено оптимальное значение pH для взаимодействия нитрометана с KJ и титрования (5,0—6,5). Мешающее влияние присутствующей азотистой к-ты может быть устранено разложением ее сульфаминовой к-той. Погрешность метода ±0,5 *мг*. Резюме авторов

50061. Полярография производных мочевины и тиомочевины. XI. Полярографическое определение 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила в производственных образцах. Маноушек, Конупчик, Давидек (Polarografie derivátů močoviny a thiomočoviny. XI. Polarografické stanovení 1,3-dimethyl-4-amino-5-nitrosouracilu v provozních zvorcích. Manoušek Osvald, Konupčík Milan, Davídek Jiří), Československ. farmac., 1957, 6, № 10, 593—594 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Полярографические кривые 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила (I) имеют одну волну как в кислой, так и в щел. среде. При pH 6,70 $E_{1/2}$ = —0,44 *в*; при pH < 4 наблюдается острый максимум. В фосфатных буферных р-рах (II), при pH 6,1—8,2 высота волны не зависит от pH. Для колич. определения 0,040 *г* I растворяют в 100 *мл* воды и к 2 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* II (pH 6,7). Полярографируют, пропуская через р-р N_2. Продолжительность определения < 15 мин., точность от ±2 до ±3%. При применявшемся ранее йодометрич. титровании I необходимо брать 0,1 *г* в-ва; определение длится 3 часа и результаты его плохо воспроизводятся. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 31895. Н. Туркевич

50062. Сравнение криоскопического определения чистоты бензола термометрическим и калориметрическим способом. Гласгоу, Росс, Хортон, Энагонио, Диксон, Сейлор, Фурукава, Рейлли, Хеннинг (Comparison of cryoscopic determinations of purity of benzene by thermometric and calorimetric procedures. Glasgow A. R., Jr,

Ross G. S., Horton A. T., Enagonio D., Dixon H. D., Saylor C. P., Furukawa G. T., Reilly M. L., Henning Jeanette M.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 54—79 (англ.; рез. нем., франц.)

При определении степени чистоты в-ва двумя разными методами, основанными на одном физ. принципе, часто получаются несогласованные результаты. Для проверки этих наблюдений к очень чистому бензолу добавляли определенные кол-ва *н*-гептана и определяли степень чистоты термометрич. и калориметрич. способами. При пользовании термометрич. способом навески замораживали при т-рах, близких к постоянной, при калориметрич. способе исследование проводили в адиабатич. условиях. Разница между результатами, полученными по обоим способам, не выходит за пределы ошибок принятых методов. Приведены схемы и фотографии примененной аппаратуры.

Д. Васкевич

50063. **Определение малых количеств *о*-фенилфенола. Гарвей, Пенкет** (The determination of small amounts of *o*-phenylphenol. Harvey D., Penketh G. E.), Analyst, 1957, 82, № 976, 498—503 (англ.)

Описаны спектрофотометрич. в УФ-области, флуоресцентный и фотометрич. в видимой области методы определения в различных материалах *о*-фенилфенола (I), применяемого как фунгицид. Для материалов, растворимых в воде, применяют экстракцию 1 *М* р-ром NaOH. Для материалов, относительно прочно удерживающих I, применяют отгонку его с водяным паром, извлечение из дистиллята циклогексаном и экстракцию из последнего 0,5 *М* р-ром NaOH. Во всех случаях в пробе должно быть 5—25 γ I в 1 *мл*. Спектрофотометрия в УФ-области. Содержание I определяют по экстинкции его р-ров в оптически прозрачном циклогексане (2 *мг* на 100 *мл*) в 1-*см* кювете при 284 и 295 *мμ*. При определении содержания I в р-ре NaOH экстинкцию определяют при 300 и 320 *мμ* в тех же условиях. Метод менее чувствителен, чем флуоресцентный, но достаточно точен для колич. определений. Флуоресцентный метод. Аликвотную часть пробы (*В мл*), содержащую ⩽ 100 γ I, доводят до 20 *мл* 95%-ным этанолом. К 10 *мл* этого р-ра прибавляют *В мл* р-ра NaOH, доводят объем этанолом до 20 *мл* и измеряют интенсивность сине-фиолетовой флуоресценции в УФ-свете методом сравнения со стандартной серией. Метод специфичен и чувствителен, но недостаточно точен; рекомендуется для качеств. определений. Фотометрический метод. Пробу нейтрализуют до pH 7—9, разбавляют до содержания 1—10 γ I в 1 *мл*, к 10 *мл* этого р-ра прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра камеди, 1 *мл* 50%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 1 *мл* 0,5%-ного р-ра *n*-нитродиазобензола, стабилизированного в виде *n*-хлорбензолсульфоната (р-р устойчив ⩽ 24 час.). Через 1 мин. прибавляют 2 *мл* 20%-ного р-ра Na_2CO_3 и фотометрируют при 494 *мμ* или сравнивают окраску визуально со стандартной серией, содержащей 1—10 γ I. Метод недостаточно специфичен, но в отсутствие мешающих в-в чувствителен, точен и пригоден для колич. определений.

Д. Васкевич

50064. **Определение метилового эфира фенилмалоновой кислоты в присутствии метилового эфира фенилэтилмалоновой кислоты. Янчик, Будешинский** (Stanovení fenylmalonanu methylnatého vedle fenylethylmalonanu methylnatého. Jančík Fedir, Buděšinsky Břetislav), Českosl. farmac., 1957, 6, № 10, 590—592 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Количественное определение метилового эфира фенилмалоновой к-ты (I) в присутствии метилового эфира фенилэтилмалоновой к-ты (II) основано на щел. гидролизе I до $C_6H_5CH_2COOCH_3$ в 28%-ном спирте при 21°. В этих условиях II не гидролизуется. 200 ± 5 *мг* пробы растворяют в 10 *мл* 95%-ного спирта, прибавляют 25 *мл* 0,1 н. NaOH и р-р перемешивают 30 мин. при 21°. После прибавления 20 *мл* воды избыток щелочи титруют 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина. Одновременно проводят глухой опыт. Максим. погрешность ±2%. При изменениях т-ры гидролиза и конц-ии спирта уменьшается разница скоростей гидролиза I и II и понижается точность анализа.

Н. Туркевич

50065. **Фотометрическое определение *м*-аминофенола в *n*-аминосалициловой кислоте. Грдый, Петршикова** (Fotomentrické stanovení m-aminofenolu v kuselině p-aminosalicylové. Hrdý O., Petříková H.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 10, 587—589 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Метод определения очень малых кол-в *м*-аминофенола (I) в *n*-аминосалициловой к-те (II) основан на р-ции с диэтил-*n*-фенилендиамином (III) в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ (IV). Образовавшийся из I краситель, вероятно имеющий строение индамина, растворим в бензоле, тогда как краситель типа индофенола, получающийся из II, не переходит в бензол из щел. р-ров. Заключения относительно строения этих красителей сделаны на основании характерных величин максимумов поглощения их р-ров в бензоле и хлороформе. К 5 *мл* р-ра Na-соли II, содержащим 25—75 γ I, прибавляют 2 *мл* 0,2%-ного р-ра сульфата III, 2 *мл* 1 н. NH_4OH, 10 *мл* бензола и 2 *мл* 2%-ного р-ра IV. После взбалтывания смеси в течение 20 сек. бензольный слой отделяют, промывают смесью 3 *мл* воды и 2 *мл* 1 н. NH_4OH, высушивают над безводн. Na_2SO_4 и фотометрируют при 550 *мμ*. Содержание I вычисляют по калибровочной кривой. Погрешность определения ±3 γ I.

Н. Туркевич

50066. **Колориметрический метод количественного определения углеводов с динитросалициловой кислотой. Козлов В. В., Хрусталева В. Н.,** Сб. научн. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1957, вып. 10, 353—372

К 6 *мл* р-ра углевода (конц-ия 0,1—3 *г/л*) прибавляют 4 *мл* р-ра реактива (10 *г* 3,5-динитросалициловой к-ты, 16 *г* NaOH и 300 *г* сегнетовой соли растворяют в дистил. H_2O, не содержащей CO_2, и доводят объем до 1 *л*), смесь нагревают на кипящей водяной бане 10 мин., быстро охлаждают, разбавляют водой до 500 *мл* и фотометрируют при зеленом светофильтре. Результаты вычисляют по калибровочным кривым. Точность определений 0,4—2%. Метод применен для определения глюкозы, фруктозы, галактозы, мальтозы, лактозы как в чистых р-рах, так и в вытяжках из пищевых продуктов. Необходимо отделять мешающие примеси: протеины, креатин, креатинин, мочевую к-ту, декстины. Декстрин осаждают спиртом, протеины — соответствующими реактивами, остальные мешающие примеси разлагают кипячением в щел. среде. Сахароза 3,5-динитросалициловой к-ты не восстанавливает и определению остальных моно- и дисахаридов не мешает. В р-рах, содержащих смесь сахаров, определяется только суммарное их содержание, но не отдельные углеводы.

Н. Безингер

50067. **Амперометрическое определение аскорбиновой кислоты при помощи $K_3[Fe(CN)_6]$. Хубицкая** (Ampeŕometryczne oznaczanie kwasu askorbinowego za pomoca $K_3[Fe(CN)_6]$. Hubicka Krystyna), Ann. Univ. M. Curie — Skłodowska, 1955 (1957), AA10, 35—42 (польск.; рез. русск., нем.)

Изучено амперометрич. титрование ∼ 0,01 н. р-ров аскорбиновой к-ты 0,05 н. р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$ в р-ре, забуференном KH_2PO_4-Na_2HPO_4 до pH 7, при использо-

вании вращающегося Pt-микроэлектрода и прилагаемом напряжении 0,2—0,3 *в*. Результаты титрования хорошо воспроизводимы. Средняя погрешность ±2%. При применении в качестве титранта р-ров $K_2Cr_2O_7$ или K_2CrO_4 в незабуференном р-ре (как с добавкой к-ты, так и без добавки) получают неудовлетворительные результаты. Т. Леви

50068. **Открытие флаванонов методом восстановления боргидридом натрия. Хоровиц** (Detection of flavonones by reduction with sodium borohydride. Horowitz Robert M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1733—1735 (англ.)

При взаимодействии флаванонов (Ф) с $NaBH_4$ (I) развиваются характерные красные окраски, интенсивность которых достигает максимума в случае Ф, имеющих по меньшей мере по одной группе OH или CH_3O в обоих кольцах. Халькоты, флавоны, флавонолы, изофлавоны и ауроны не восстанавливаются I, но некоторые из них образуют ярко-желтые комплексы, обнаруживаемые в УФ-свете. Р-ция с I использована для идентификации флавоноидов на хроматограммах и для того, чтобы отличать Ф от флавоноидов других типов. Метод применен при изучении экстракта, полученного из коры дутласовой пихты. 50 *г* коры экстрагировали в аппарате Сокслета эфиром и затем CH_3OH. Второй экстракт обрабатывали $(CH_3COO)_2Pb$; осадившиеся Pb-соли промывали CH_3OH и разлагали H_2S в среде CH_3OH. Фильтрат выпаривали до получения кристаллич. в-ва, растворяли его в CH_3OH, к 0,1 *мл* полученного р-ра прибавляли 0,1 *мл* 2%-ного р-ра I в CH_3OH и через ~1 мин. несколько капель конц. HCl или H_2SO_4; окраска развивалась немедленно или после слабого нагревания. Хроматограмму получали (в восходящем потоке) на бумаге ватман № 1, проявляли ее 10%-ной CH_3COOH, опрыскивали р-ром I и выдерживали в атмосфере HCl. Обнаружено несколько пятен соответствующих разным флавоноидам. Метод применим для открытия Ф в цитрусовых растениях. Т. Леви

50069 С. **Определение веществ, растворимых в эфире** (Tłuszcze techniczne. Oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych w eterze). Польск. стандарт С—04284, 1957

50070 С. **Аскорбиновая кислота (витамин С). Методы определения** (Stanovení kyseliny L-askorbové (vitaminu C) v potravinovém materialu). Чехосл. стандарт 568012, 1957

См. также раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Общие вопросы: экстракция 49492, 49493, 50163, 50640, 50844. Радиохимич. методы анализа 49494, 49495, 49502. Хроматографич. методы анализа 49759. Приборы 50072, 50136, 50139, 50157. Анализ неорганич. в-в: определение Zn_3P_2 50793; CuO 50794; ZnO 50795; Pb и $Pb[C_2H_5]_4$ 50798; SiO_2 50817; стекла 51059; цемента 51119; анализы стали 50158; вод 50799; воздуха 50801; почв 18929Бх; Mg в растит. материалах 18965Бх. Анализ органических веществ: вина 51784, 51298—51300; нефтяных погонов 51583; древесины 51660, 52331; маргарина 51695; пищевых продуктов 51847, 51851, 51889, 51890, 51891, 51974, 51989; определение: гербицидов 51379; меркаптанов 51584; углеводородного газа 51652; витамина А 51694; сахаров 51723, 52335, 52336; виски 51759; спирта 51783; таннидов 52481

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сахаров*

50071. **Об одноплечных или двухплечных весах. Люнке** (Einarmige oder zweiarmige Waage? Lüpke Arndt von), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 22, 752—754 (нем.)

Обсуждены преимущества и недостатки весов обеих конструкций. А. Лошманов

50072. **Химический анализ с помощью автоматической спектрофотометрии. Ганьян** (L'analyse chimique par spectro-photométrie automatique. Gagnant M. L.), Mesures et contrôle industr., 1957, **22**, № 236, 61—67 (франц.)

Кратко рассмотрены основы кач. и колич. методов анализа различных органич. в-в по их поглощению в ИК-области спектра от 1 до 20 μ. Отмечено преимущество метода для выявления малых неизвестных примесей и для определения чистоты в-в. Детально описана конструкция автоматич. 2-канального ИК-спектрофотометра фирмы Лейтц. Приведены оптич. и электрич. схемы прибора и его отдельных узлов. В качестве примера приведена спектрограмма пленки полистирола толщиной 0,06 *мм*, записанная на приборе в области 1—15 μ. Н. Ярославский

50073. **Простой регистрирующий двулучевой инфракрасный спектрофотометр. Гепперт** (Ein einfaches registrierendes Zweistrahl-Infrarot-Spektralphotometer. Geppert Gerhard), Exptl. Techn. Phys., 1957, **5**, № 4, 175—179 (нем.)

Описывается оптич. и электрич. схема двулучевого ИК-спектрофотометра нулевого типа с гребневидной диафрагмой. Монохроматор с зеркалом Литтрова содержит призму из каменной соли. Приемником служит вакуумный термоэлемент; частота переключения световых пучков 11 *гц*. Во входном блоке усилителя используется трансформатор с отношением чисел витков 1 : 750. Время прохождения спектра (2—15 μ) от 15 мин. до 48 час. Воспроизводимость показаний пропускания образцов не менее ±1%, шкалы длин волн ± 0,01 μ. В. Клоков-Дианов

50074. **Сочетание ИК-спектрометра с прибором для регистрации копий. Микинс, Нелсон** (Copy-recorder for use with infrared spectrometers. Meakins G. D., Nelson K. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1415—1416 (англ.)

Описано приспособление к двулучевому спектрометру Перкина — Эльмера 21 для получения копий спектральных кривых на ленте размером 14 × 42,5 *см*. Приспособление не имеет электронной схемы и представляет собой передающую систему, основанную на стандартных синхронизаторах. Все узлы приспособления крепятся к корпусу спектрометра. В. Лыгин

50075. **Конструкция и работа инфракрасного спектрометра с решеткой и предварительной монохроматизацией призмой. Сиглер, Хьюли** (Design and performance of a fore-prism-grating infra-red spectrometer. Siegler E. H., Jr, Huley J. W.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 503—506. Discuss., 506 (англ., рез. франц.)

Описан спектрометр с решеткой фирмы Бауш и Ломб (75 штрихов на *мм*) и предварительной монохроматизацией с помощью призмы KBr, используемой в автоколлимационной схеме. Собственно монохроматор представляет стандартный прибор, в котором заменены входная щель и параболич. зеркало и добавлен столик с решеткой. С одной решеткой перекрывается область 2,2—17 μ. При стандартной термопаре Перкин — Эльмер разрешение составляет 1 $см^{-1}$ на 2,6 μ и 0,6 $см^{-1}$ на 11 μ; рассеянный свет ~0,1%; дрейф нуля, характерный для двухходовых монохроматоров, ⩽0,5%. В. Дианов-Клоков

50076. **20-футовый спектрограф с решеткой по схеме Эберта. Кинг** (A 20ft Ebert grating spectrograph. King G. W.), J. Scient. Instrum., 1958, **35**, № 1, 11—14 (англ.)

Описывается спектрограф с решеткой для видимой и УФ-областей, обеспечивающий разрешающую силу в первом порядке 150 000 при фотографировании на пластинку и 60 000 при использовании фотоумножителя. Оптич. часть прибора выполнена по схеме Эберта с плоской репликой формы Бауш и Ломб (2160 штрихов на 1 *мм*) и сферич. зеркалом в качестве коллиматора и объектива камеры. Последнее было корректировано до $^1/_8$ длины зеленой линии Hg и имело диам. ~300 *мм*. Для уменьшения влияния рассеянного света применена фигурная диафрагма, устраняющая возможность попадания света из входной щели непосредственно в выходную. При использовании фотоумножителя свет прерывается с частотой 650 *гц*, соответствующий сигнал усиливается резонансным усилителем и после выпрямления регистрируется самописцем. Понижение разрешающей силы в фотометрич. режиме объясняется небольшими вибрациями решетки при ее повороте. Для работы в участке 2000—1500 Å спектрограф может быть приспособлен для работы в вакууме. В. Дианов-Клоков

50077. **Ультрафиолетовый анализатор. Кюрнер** (Ultraviolett-Analysengerät. Kürner R.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 20, 683—684 (нем.)

Приведено краткое описание переносного портативного УФ-анализатора, предназначенного для широкого применения в лабор. практике для хроматографии на бумаге, совместного использования с приборами для титрования и др. Прибор позволяет производить исследование в узкой спектральной области длинноволнового (3660 А) и коротковолнового (2537 А) УФ-излучения. В. Лыгин

50078. **Дифференциальный и производный спектры. Мартин** (Difference and derivative spectra. Martin A. E.), Nature, 1957, **180**, № 4579, 231—233 (англ.)

Отмечается, что детали полос поглощения исследуемого в-ва в присутствии сильно поглощающего основного в-ва пробы отчетливо наблюдаются при вторичном дифференцировании сигнала на выходе ИК-спектрометра. Приведена схема дифференцирующей ячейки, состоящей из 2 конденсаторов емк. 100 *μф* и 2 сопротивлений 2000 и 500 *ом*. В. Лыгин

50079. **Квантометр. Камерон** (The quantometer. Cameron J.), Inspect. Engr, 1957, **21**, № 6, 132—137 (англ.)

Приведены краткое описание и основные эксплуатационные данные квантометра (спектрометр с прямым отсчетом), применяющегося для хим. анализа в лабораториях Clyde Alloy Steel Company. Приведено типовое размещение оборудования и вспомогательных служб в квантометрич. лаборатории. В. Дианов-Клоков

50080. **Дуговая лампа для эмиссионного спектрального анализа минеральных порошков. Семенов** Н. Н., Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3 (97), 16—20

Описана конструкция угольной дуги постоянного тока, горящей в защитной атмосфере инертного газа. Дуга позволяет производить серийные спектральные анализы при малом расходе газа, что достигается многократным использованием одного и того же объема при принудительной циркуляции газа в замкнутой системе, состоящей из камеры, системы фильтров, очищающих газ перед повторным использованием и насоса. Для создания защитной атмосферы испытаны N_2, Ar, He. Расход N_2 100 *мл/мин*. Верхним электродом служит угольный стержень диам. 1 *мм* длиной 15 *см*. Образец равномерно вводится через нижний электрод. Все узлы, обслуживающие дуговую лампу, собраны в виде отдельного прибора, устанавливаемого на рельсе спектрографа. Применение такой дуги для анализа стекла позволяет получать результаты с относительной ошибкой ⩽2%. В. Лыгин

50081. **Убыстрение действия фотоэлектрооптического усилителя ФЭОУ-17. Кулиш Г. М.**, Сб. тр. Студ. научн. о-ва. Ленингр. электротехн. ин-т, 1957, вып. 2, 41—46

Изложены результаты работы по убыстрению действия ИК-спектрометра ИКС-11, которая проводилась по следующим направлениям: уменьшение периода собственных колебаний и крит. сопротивления гальванометров для ФЭОУ-17, уменьшение постоянной времени радиационного термоэлемента для ФЭОУ-17, уменьшение постоянной времени радиационного термоэлемента для ИКС-11. Л. Абрамович

50082. **Автоматические отметчик длин волн и регулятор щели для регистрирующей приставки к спектрофотометру Бекман DU. Чамплин, Даннинг** (Automatic wave length marker and slit control for the Beckman DU spectral Energy Recording Attachment. Champlin J. B. F., Dunning H. N.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 306—308 (англ.)

Для превращения спектрофотометра Бекман DU в регистрирующий прибор псевдодвухлучевого типа изготовлено приспособление, автоматически наносящее метки длин волн на спектрограмму и раскрывающее щель монохроматора. Приспособление является дополнением к регистрирующей приставке к спектрофотометру, выпускаемой той же фирмой. Нанесение меток через 10 *мμ* осуществляется многоконтактным переключателем селекторного типа и RC-цепочкой с батареей, посылающими короткие импульсы на вход самописца. Вращение переключателя синхронизировано с разверткой по длинам волн и кулачковым механизмом раскрытия щели. При надлежащей регулировке удается поддерживать постоянство интенсивности пучка, выходящего из щели, с точностью ±5%. В. Дианов-Клоков

50083. **Электрод для рыхлых образцов. Славин** (Electrode for bulky samples. Slavin Morris), Appl. Spectroscopy, 1957, **11**, № 3, 137 (англ.)

Для уменьшения размеров угольного электрода и снижения тем самым фона на спектрограммах предложен способ приготовления компактных проб рыхлых образцов. Рыхлый образец набивается в углубление обычного угольного электрода и надеваемого на него угольного цилиндра с внешним диам. 6 и внутренним 4,5 *мм*. Плавление пробы при горении дуги приводит к стеканию ее в углубление в электроде и разрушению угольного цилиндра. Приготовленный таким способом образец в дальнейшем сжигается в дуге обычным образом. В. Лыгин

50084. **Инструментальные ошибки в определении дифференциальных спектров. Фридович, Фаркас, Швейт, Хандлер** (Instrumental ortifacts in the determination of difference spectra. Fridovich Irwin, Farkas Walter, Schwert George W., Jr, Handler Philip), Science, 1957, **125**, № 3258, 1141—1142 (англ.)

Рассеянный в монохроматоре свет приводит к искажению дифференциальных спектров, которое значительно возрастает в случае применения в качестве приемника радиации фотоумножителя, позволяющего исследовать сильно поглощающие среды. Получение дифференциальных спектров на двулучевом спектрометре позволяет избежать этих ошибок. В. Лыгин

50085. **Модифицированный токарный станок для обработки вращающихся графитовых спектрографических электродов, используемых в катодно-слоевом** дуговом методе. Слаттер, Стич (A modified lathe for turning spectrographic carbon electrodes used in the cathode layer arc method. Slatter A. V., Stitch S. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 568 (англ.)

Сконструирован патрон со сверлами для сверления графитовых электродов, их калибровки и отрезания. А. Лошманов

50086. **Универсальный генератор. Золтоев К. Д.,** Уч. зап. Бурят-Монг. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 10, 31—34

Описан универсальный генератор для спектрального анализа как черных, так и цветных металлов и сплавов, заменяющий генератор искры и генератор дуги двойного питания. Л. Абрамович

50087. **Преобразование дисперсий показателя преломления. Иби, Клетт** (Conversion of refractive dispersions. Eby H. M., Klett R. A.), Analyt., Chem., 1958, 30, № 1, 100—103 (англ.)

Произведено сопоставление ряда поправочных ф-л для пересчета дисперсии показателя преломления при использовании Hg- и водородной лампы. Найдено, что наилучшее соответствие величин дисперсии получается при использовании соотношения $(n_F - n_C)\cdot 10^4 = 0{,}90745$ $(n_g - n_e)\cdot 10^4 + 4{,}954$, где n_F — показатель преломления (ПП) на длине волны H_F (0,48613 μ), n_C — ПП на H_C (0,65628 μ) и n_g — ПП на длине волны Hg_g (0,43583 μ), n_e — ПП на Hg_e (0,54607 μ). Приведена пересчетная таблица величин дисперсий $(n_g - n_e)\cdot 10^4$ и $(n_F - n_C)\cdot 10^4$. В. Лыгин

50088. **Испытание различных веществ, которые могут служить в качестве склеивающих материалов в оптике. II. Бесс, Демарк** (Essais sur divers produits susceptibles de servir de colles en optique. II. Besse Yvonne, Demarcq Jean), Rev. optique, 1957, 36, № 10, 476—483 (франц.; рез. англ.)

Ряд новых материалов: полиэфиров Ламинак 4128 (Стратил А 28), глицерофта (левая смола), фенольная смола (Гедофен) и силиконовая смола DC 805 — испытывался, как и другие в-ва (часть I, РЖХим, 1957, 11933), для выснянения возможности их использования в качестве оптич. клеев. Определялись светопропускание, устойчивость к нагреванию, охлаждению, тепловому удару, влажности, к обычным и резким переменам погоды, морскому воздуху, облучению УФ-светом, механич. удару и к сдвигу при нагревании. О. Молчанова

50089. **Контактная кювета для ядовитых жидкостей. Криддл, Грей, Хабли** (Contact cell for toxic liquids. Griddle E. E., Grey A. A., Hubley C. E.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 3, 137 (англ.)

Ядовитое в-во помещается между окошками из каменной соли, которые закрепляются в держателе кюветы между тефлоновыми прокладками. Пары жидкости, испаряющейся из пространства между окошками, поступают в кольцевой паз в держателе кюветы и откачиваются. В. Лыгин

50090. **Применение новой комбинации апертурных диафрагм в электронном микроскопе RCA-EMU3. Лейн, Рихтер** (New combination of apertures for use in RCA-EMU 3 electron microscopes. Lane Spencer, Richter Goetz), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 834—835 (англ.)

Для уменьшения фона и повышения разрешающей способности (< 25 A) апертурная диафрагма проекционной линзы заменяется латунной диафрагмой с отверстием диам. 1,6 *мм*. Верхняя диафрагма объективной линзы заменяются латунной или Pt-диафрагмой с отверстием диам. 0,3 *мм*, которая используется вместе с Pt-диафрагмой с отверстием диам. 25 или 15 μ, располагаемой ниже ее. В. Лыгин

50091. **Измерение толщин тонких пленок на металлах оптическим поляризационным методом. Андреева В. В.,** Тр. И-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 79—98

Описана методика измерений и расчетов при определении толщины тонких (2—300 A) пленок на металлах оптич. поляризационным методом с помощью поляризационного гониометра. Сконструирована установка для одновременного оптич. и электрохим. исследования металлов в р-рах электролитов. С помощью описанного ранее (Андреева В. В., Гаврилов В. И., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1951, вып. 2,) прибора получены чистые слои металла и оптич. методом измерена толщина пленок на них. Толщина «естественных» окисных пленок, образующихся в течение нескольких секунд в сухом воздухе на Fe, Ni, Cr, Cu, Ti, Al, равна соответственно 10—19, 21—22, 10—21, 10—11, 12—23, 8—22 A. Пленка на Fe растет медленно, через 30 суток достигается предельное значение 16—23 A. На Ti и Al пленки растут в течение 70—75 суток, предельная толщина равна соответственно 40—55 и 30—50 A; при этом пленки остаются компактными и поверхность металла сохраняет зеркальный блеск годами. В вакууме пленки на Ti и Al уменьшаются до 11 и 9 A; по-видимому, их внешняя часть состоит из адсорбированных газов и водяных паров. На Cu пленка растет непрерывно, через 3 года при 40—45%-ной влажности образуется темно-коричневый налет окисла. На Pt и Au образуются лишь адсорбционные пленки толщиной 17—26 A, полностью удаляемые в вакууме. И. Слоним

50092. **Применение усилителя изображения для тонкого рентгеноструктурного анализа. Мюэ, Вейерер** (Anwendung des Bildverstärkers für Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen. Mühe R., Weyerer H.), Röntgen-Bl., 1957, 10, № 11, 340—344 (нем.)

Рассмотрены возможности применения электронного усилителя изображения в рентгеноструктурном анализе, снижающим время экспозиции в ~100 раз. А. Лошманов

50093. **Генератор контурных линий для рентгеновского кристаллоструктурного анализа. Кришнан** (A contour generator for X-ray crystal structure analysis. Krishnan S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, B432—B435 (англ.)

Применено электронное устройство для представления $\sum_{h=0}^{\pm 12}\sum_{k=0}^{+12} F_{hk}\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky$ в виде контурных карт. Описанное устройство является частью соответствующей математич. машины-аналога (РЖХим, 1957, 50508). Исследуемая функция представляется напряжением, приложенным к пластинам катодного осциллографа (КО). Перед КО расположены непрозрачный экран с системой щелей, пропускающих свет, и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Импульсы, возникающие в ФЭУ, передаются на второй КО через электронные устройства, усиливающие и выравнивающие импульсы. На экране второго КО возникает изображение контурной карты, которое может быть сфотографировано. Экран первого КО должен обладать временем послесвечения меньшим, чем время прохождения электронным лучем расстояния между двумя щелями экрана. Приведены ф-лы, связываю-

щие длительность импульсов и размеры пятна осциллографа и щелей экрана. Приведены краткие данные об электронных устройствах (с временем нарастания ~1 μсек.), усиливающих и выравнивающих импульсы от ФЭУ перед передачей на второй КО.

М. Уманский

50094. **Обобщение метода калибровки в рентгеновской эмиссионной спектрографии на различные составы и формы образцов. Бернем, Хауэр, Джонс** (Generalized X-ray emission spectrographic calibration applicable to varying compositions and sample forms. Burnham H. D., Hower John, Jones L. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 12, 1827—1834 (англ.)

Ранее описанный метод установления связи между интенсивностью флуоресцентного излучения и хим. составом образца (РЖХим, 1956, 75245) развит для плоских стальных образцов. Подробно описана методика изготовления эталонных образцов и расчета коэф. взаимодействия в ур-ниях Шермана, а также регулирование скорости счета квантов флуоресцентного излучения. Кратко разобрана возможность применения метода к образцам с разной геометрией. Предложен графич. метод получения данных о составе образцов, минуя обычные сложные расчеты.

А. Бабад-Захряпин

50095. **Приспособление для нагревания и выращивания монокристаллов в прецессионной камере Бюргера. Кац, Кей** (Single crystal heater and grower for the precession camera. Katz Lewis, Kay Mortimer I.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 11, 968—969 (англ.)

Сконструирована печь, укрепляемая на гониометрич. головке, для нагревания до 200° монокристальных образцов. Печь изготовлена из двух цилиндрич. нагревательных спиралей, между торцами которых помещается образец. Выращивание образцов производится в стеклянном капилляре, помещенном на месте образца. Для наблюдения за ростом кристаллов применяется поляризованный свет.

А. Бабад-Захряпин

50096. **Охлаждение жидких образцов в флуоресцентном рентгеновском анализе. Мок** (Cooling liquid samples for X-ray fluorescence analysis. Moak William D.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 12, 1906 (англ.)

Сконструировано приспособление для охлаждения жидких образцов в флуоресцентном рентгеновском анализе. В качестве держателя образца используется стеклянная ячейка. Поверхность жидкости охлаждается струей He, охлажденной до т-ры жидкого азота в сосуде Дьюара. Приспосолебние предохраняет образец от нагревания в течение 30 мин. при режиме трубки 60 *кв* и 45 *ма*.

А. Бабад-Захряпин

50097. **Ионизационные манометры для измерения давлений до миллиметрового диапазона. Шулц, Филпс** (Ionization gauges for measuring pressures up to the millimeter range. Schulz G. J., Phelps A. V.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 12, 1051—1054 (англ.)

При разработке ионизационных манометров с линейной характеристикой в диапазоне давлений 10^{-5}—1 *мм* рт. ст. должны быть выполнены следующие требования: путь электронов не должен изменяться с давлением; расстояние между катодом и коллектором электронов должно быть минимальным; ускоряющее напряжение не должно быть высоким; поверхность коллектора ионов должна быть больше поверхности катода. Предлагаются 2 типа ионизационных манометров со следующим распределением электродов: термокатод расположен между двумя электродами (цилиндрич. или плоскими), один из которых служит коллектором ионов, а другой — коллектором электронов. Термокатод расположен на общей оси цилиндрич. сетки и анода, причем на катод и анод поданы положительные по отношению к сетке потенциалы, вследствие чего анод является коллектором электронов, а сетка — коллектором ионов. При работе с O_2 для увеличения срока службы в качестве катода рекомендуется применять торированный Ir. Приведены рабочие характеристики обоих типов ионизационных манометров.

Л. Абрамович

50098. **Об измерении вакуума манометром сопротивления. Каганер М. Г.**, Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 5, 124—125

Предлагается в работах по исследованию адсорбции при низких давлениях использовать для измерения вакуума в диапазоне от 10^{-5} до 1 *мм* рт. ст. манометр сопротивления (типа Пирани) с потенциометрич. схемой. По сравнению с обычно применяемой мостовой схемой эта схема обеспечивает более высокую воспроизводимость показаний и позволяет избежать влияния сопротивлений подводящих проводов и контактов. Приведена калибровочная кривая манометра для рабочего диапазона давлений. При уменьшении т-ры стенок манометра от +25 до —196° его чувствительность увеличивается в ~7 раз.

Л. Абрамович

50099. **Манометр Варбурга. Хосоя** (Hosoya Morimasa), Бунсэки кагаку, Japan Analyst. 1956, **5**, № 10, 596—601 (японск.)

50100 **Применение оксидных катодов в разборной вакуумной системе. Хас, Дженсен** (Use of oxide cathodes in demountable vacuum system. Haas George A., Jensen John T., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 12, 1007—1010 (англ.)

Когда оксидный катод, находящийся в разборной вакуумной установке, подвергается воздействию воздуха, BaO присоединяет к себе *n* молекул воды, образуя $Ba(OH)_2 \cdot (n-1)H_2O$. При повторной активировке катода перестройка решетки, сопровождающая образование окислов, приводит к отслаиванию оксида и потере эмиссии. Исследования показали, что *n* уменьшается при повышении т-ры катода во время его пребывания на воздухе и что $n = 1$ при т-рах > 100°. Пребывание на воздухе в течение 1 часа двух катодов, один из которых находился при окружающей т-ре, а 2-й при т-ре 150°, привело к резкому падению эмиссии 1-го катода и не дало уменьшения эмиссии 2-го. Обнаружено также, что конденсация на аноде продуктов испарения катода, образующихся в процессе активировки, приводит в дальнейшем к отравлению катода.

Л. Абрамович

50101. **Простые бессмазочные краны. Ратс, Харли, Преториус** (Simple greaseless valves. Raats E., Harley J., Pretorius V.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 12, 510—511 (англ.)

Описаны лабор. краны, предназначенные для изучения р-ций в газовой фазе. В качестве конструктивных материалов в кранах использованы стекло и сталь или Cu, а уплотнения осуществляются полиэтиленом или поливинилхлоридом. Примененные пластмассы химически инертны и хорошо обрабатываются, недостатком является наличие в них летучих пластификаторов, препятствующих применению описанных кранов в устройствах, где требуется высокая степень чистоты газа. Приведены схематич. чертежи 8 конструкций бессмазочных кранов.

Л. Абрамович

50102. **Вакуумный кран с прямым широким ходом. Применение к проблемам горения. Грациотти, Комбурьё** (Robinet à vide à voie droite de grande ouverture. Application à des problèmes de combustion. Graziotti R., Combourieu J.), Vide, 1957, **12**, № 69, 220—222 (франц.)

В тонкой пластинке из фосфористой бронзы, скользящей между двумя латунными пластинками, имеется отверстие диам. 50 *мм*, соединяющее между собой 2 емкости. Открывание и закрывание крана производится посредством реле при помощи сжатого воздуха, который может подаваться с той или другой стороны поршня, соединенного с движущейся пластинкой. Описано применение крана при исследовании дефлаграции горючих смесей в трубке при постоянном давлении и воспламенения горючей смеси от пламени. Б. Анваер

50103. Новый метод для определения линейной сжимаемости твердых тел. Рейцел, Шимон, Уокер (New method for measuring linear compressibility of solids. Reitzel J., Simon I., Walker J. A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 10, 828—829 (англ.)

Описан простой прибор для непосредственного измерения сжимаемости твердых тел. Подлежащий исследованию образец в виде стержня или трубки помещается в контейнер, представляющий собой толстостенную трубу из немагнитного материала, и подвергается гидростатич. сжатию давл. $\leqslant 4000$ *кГ/см²* при т-рах до 260°. Чувствительным элементом прибора является расположенный снаружи контейнера дифференциальный трансформатор, реагирующий на перемещение укрепленного на свободном конце образца железного сердечника. Величина сжатия определялась с помощью микрометрич. винта, передвигающего дифференциальный трансформатор в положение, обеспечивающее отсутствие отклонения стрелки выходного прибора. Определенная описанным прибором объемная сжимаемость кварцевого стекла $-\Delta V/V = p\,(26{,}43-0{,}0049t)\cdot 10^{-7} + p^2\,(21{,}8-0{,}040t)\cdot 10^{-12}$, где p — давление в *кГ/см²*, t — т-ра в °С. Л. Абрамович

50104. Установка для измерения весьма малых смещений колеблющихся кристаллов. Фотченков А. А., Кристаллография, 1957, **2**, № 5, 653—657

Описывается установка для измерения весьма малых (до 0,05 А) смещений, работающая на принципе модуляционной интерферометрии. Установка предназначена для измерения пьезоэлектрич. и магнитострикционных коэф. кристаллов в диапазоне т-р от —20° до 100° на частотах 20—26 000 *гц*. Приводятся результаты измерения пьезоэлектрич. модуля $d_{||}$ кварца, хорошо согласующиеся с результатами измерений другими методами. Резюме автора

50105. Модуляционный метод измерения толщины тонких пленок с использованием ячейки Керра. Карасев В. В., Тр. И-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 155—157

Для повышения точности модуляционно-поляриметрич. метода измерения толщины пленок усовершенствован применявшийся автором ранее (Карасев В. В., Дерягин Б. В., Докл. АН СССР, 1948, **62**, 762) прибор. Вместо вращающегося поляроида, использован модулятор, не содержащий механич. частей и состоящий из ячейки Керра и пластинки $^1/_4$ волны. Описано 2 варианта прибора: с поляризатором около источника света и около фотоэлектронного умножителя. И. Слоним

50106. Усовершенствованный метод измерения тонких плёнок фотоэлектрическим эллипсометром. Ротен (Improved method to measure the thickness of thin films with a photoelectric ellipsometer. Rothen A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 4, 283—285 (англ.)

Замена визуального метода измерений электрическим (путем применения фотоумножителя) позволила увеличить чувствительность описанного ранее автором элипсометра (Rev. Scient Instrum, 1949, **16**, 26) в ~ 2 раза. Прибор позволяет определять размер длинных цепочек жирных к-т с точностью до 0,1 А. Л. Абрамович

50107. О фотоэлектрическом эллипсометре Ротена. Маттук, Ротен (Comment on the Rothem photoelectric ellipsometer. Mattuck Richard D., Rothen A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 10, 844—845 (англ.)

Уточняется, что эллипсометрич. метод измерения оптич. толщины тонких пленок (см. пред. реф.) пригоден лишь для пленок, которые можно создать толщиной > 300 А, поскольку лишь в этом случае возможно точное измерение показателя преломления, на знании величины которого основан метод. Для измерения пленок 10—250 А следует пользоваться модификацией этого метода (РЖХим, 1957, 50887). В качестве дифференциального прибора фотоэлектрич. эллипсометр чувствителен к изменениям толщин порядка 0,1 А тонких (< 300 А) пленок независимо от величины n. Л. Розенштейн

50108. Прибор для измерения очень низких межфазных натяжений. Дженнингс (Apparatus for measuring very low interfacial tensions. Jennings H. Y., Ir), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 10, 774—777 (англ.)

Описан прибор для определения очень низких поверхностных и межфазных натяжений по размерам и форме увеличенного изображения висящей капли образца. Прибор состоит из источника света, термостатированной с точностью $\pm 0{,}05°$ измерительной ячейки, каплеобразующего устройства и микрофотографич. камеры. Описанная аппаратура позволяет фиксировать изменение определяемых величин во времени и в зависимости от т-ры. Описано применение прибора в системах вода — нефть, причем были измерены межфазные натяжения, лежащие в диапазоне 20,4—0,001 *дн/см* при 25°. Л. Абрамович

50109. Портативный прибор на полупроводниковых триодах для измерения плотности жидкости. Харгенс (Portable liquid density instrument employing transistors. Hargens C. W.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 11, 921—923 (англ.)

Описан прибор, датчиком которого является стеклянный поплавок, погруженный в исследуемую жидкость (~ 100 *мл*), находящуюся в термостатированном сосуде. Поплавок жестко связан со стержнем, который может вертикально перемещаться в зазоре дифференциального трансформатора и несет на себе катушку электромагнита. Мерой плотности образца является величина тока, который нужно пропустить через катушку электромагнита для возвращения поплавка в начальное положение (нулевой сигнал дифференциального трансформатора). Электрич. схема прибора выполнена на полупроводниковых триодах. Описанное устройство позволяет определять плотность в пределах 0,800—1,0000; расширение диапазона лишь незначительно увеличивает ошибку измерения. Л. Абрамович

50110. Теория вискозиметров с колеблющимся сосудом. Часть I. Кестин, Ньюэлл. Часть II. Бекуит, Ньюэлл (Theory of oscillation type viscometers: the oscillating cup. Part I. Kestin Joseph, Newell Gordon Frank. Part II. Beckwith David Alan, Newell Gordon Frank), Z. angew. Math. und Phys., 1957, **8**, № 6, 433—449; 450—465 (англ.; рез. нем.)

I. Рассматривается теория вискозиметра с полым круговым цилиндром конечного размера, наполненным исследуемой жидкостью и совершающим крутильные колебания в вакууме. Дается основная формулировка проблемы и выводится точное решение для общего случая.

II. Рассматриваются зависимость частоты и декре-

мента колебания от вязкости и плотности жидкости при сосудах различной формы и размера, а также влияние ошибок измерения частоты и затухания на расчетные значения вязкости и плотности.

А. Кислинский

50111. **Комбинированный прибор для измерения вязкости, плотности и температуры затвердевания — плавления. Бубырева Н. С., Маркин Б. И., Биндас Б. П., Силкин Ю. А., Чмутов К. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2580—2583 (рез. англ.)

Описывается стеклянный прибор для дистанционных измерений на одной и той же порции образца вязкости (В), плотности (П) и т-ры затвердевания — плавления (ТЗП) электролитов. Измерения В и П осуществляются посредством несложной электронной схемы. В определяется по методу истечения из капилляра, П — по высотам поднятия измеряемой и эталонной жидкостей, ТЗП — путем записи термограмм испытуемой и эталонной жидкостей на пирометре Курнакова и последующей их обработки. Погрешность определения составляет для В$\leqslant$2%, для П$\leqslant$0,3% и для ТЗП $\leqslant$0,5%. Требуется предварительная калибровка прибора по эталонным в-вам.

А. Кислинский

50112. **Вискозиметр для быстрых измерений вязкости разбавленных растворов полимеров при высоких температурах. Шулкен, Спаркс** (A viscometer for rapid measurements of dilute polymer solutions at elevated temperatures. Schulken Roger M., Jr, Sparks Mary Lynn), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 227—230 (англ.)

Описан стеклянный прибор капиллярного типа несложной конструкции для быстрых и точных (±0,5%) относительных определений вязкости путем измерения продолжительности вытекания из капилляра р-ра и р-рителя. Выведена ф-ла для учета поправки на кинетич. энергию.

А. Кислинский

50113. **Испытание вискозиметра капиллярного типа непрерывного действия. Ташпулатов Х.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия Фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 45—49 (рез. узб.)

Кратко описывается устройство нового варианта вискозиметра с горизонтальным капилляром (РЖХим, 1956, 4287). Сравнительными измерениями показано, что на результаты, получаемые на данном приборе, влияют величины вязкости исследуемой жидкости и ее расхода. Выводятся ф-лы для поправки на кинетич. энергию и для ориентировочной оценки погрешности, даваемой прибором.

А. Кислинский

50114. **Прибор типа Куэтта с шероховатыми цилиндрами. Финке, Хейнц** (Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Zylindern. Fincke A., Heinz W.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 2, 148—149 (нем.)

С целью подбора необходимых условий при измерениях реологич. свойств дисперсных систем с помощью ротационного вискозиметра на примере расплавленной шоколадной массы и зубной пасты качественно изучено влияние на результаты измерений состояния поверхности цилиндров прибора. Показано, что для грубодисперсных систем (типа Бингама) во избежание проскальзывания вращающегося цилиндра необходимо поверхности обоих цилиндров подвергать рифлению. Для систем неньютоновского типа, но гомог. структуры эта мера не является необходимой.

А. Таубман

50115. **Экспериментальное и теоретическое исследование вискозиметра с колеблющимся цилиндром в применении к неупругим жидкостям. Али Абдель Керим Ибрагим, Абдель Монем Кабиль** (Experimental and theoretical investigations on the oscillating cylinder viscometer for non-elastic liquids. Ali Abdel Kerim Ibrahim, Abdel Monem J. Kabiel), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 11, 1304—1311 (англ.)

Приводится точное решение для случая двух коаксиальных цилиндров, из которых внутренний подвешен на тонкой торсионной проволоке, а наружный, заполненный исследуемой жидкостью, совершает вокруг вертикальной оси колебания с весьма малой амплитудой. Приняты во внимание граничные условия. Приводятся результаты эксперим. проверки теории на 7 различных жидкостях.

А. Кислинский

50116. **Ротационный вискозиметр для непосредственного измерения отношения напряжения сдвига к градиенту скорости сдвига. Эйзенберг** (Rotation viscometer directly measuring the ratio of the shearing stress to the rate of shear. Eisenberg H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 11, 927—929 (англ.)

Описывается прибор с концентрич. цилиндрами для непосредственной регистрации величины динамич. вязкости η, т. е. отношения S/G в ф-ле закона Ньютона $S = \eta \cdot G$. Внутренний (вращающийся) цилиндр насажен на разрезной оси, концы которой, обращенные друг к другу, соединены между собой торсионной проволокой. На обеих частях оси укреплены горизонтально два диска с вырезами по краям. Сквозь зазор между вырезами, образующийся при вращении цилиндра в вязкой жидкости, на фотоэлемент, соединенный с регистрирующим приспособлением, попадает вертикальный узкий световой пучок. Продолжительность освещения фотоэлемента t_n пропорциональна ширине зазора, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна тормозящему моменту вязкой жидкости и обратно пропорциональна скорости вращения. Таким образом, $t_n = kS/G = k\eta$. После калибровки прибора можно по величине t_n непосредственно отсчитывать значение η. Прибор пригоден и для неньютоновских жидкостей и может применяться в широком интервале величин η и S.

А. Кислинский

50117. **Измерение плотности пара возгоняемого вещества с помощью ионизационного манометра при напылении тонких плёнок. Хазе** (Zur Messung von Dampfstrahldichten mittels Ionisationsmanometer beim Aufdampfer dünner Schichten. Haase O.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 11, 941—942 (нем.)

Описан метод, позволяющий с помощью обычного ионизационного манометра осуществить контроль за толщиной конденсируемых плёнок. Поток возгоняемого в-ва, попадающий в ионизационный манометр, расположенный вблизи покрываемой поверхности, модулируется с частотой 6 *гц* вращающимся обтюратором. Мерой плотности пара является переменная составляющая ионного тока манометра, фиксируемая осциллографом после предварительного усиления.

Л. Абрамович

50118. **Масс-спектрометрия и ее применение в химии. I. Кадота, Исида**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 829—833 (японск.)

Обзор.

А. Сарахов

50119. **К вопросу об организации лабораторий для работы с радиоактивными веществами. Лещинский Н. И., Штань А. С., Синицын В. И.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1396—1398

Изложены принципы проектирования лабораторий для работы с радиоактивными в-вами (РВ). Работы с РВ активностью (А) > 1 *мкюри* производятся в отдельных помещениях; при А < 0,1 *мг-экв* Ra для γ-излучателей и А < 1 *мкюри* для β-излучателей можно работать в общих помещениях, но на отдельных столах с местной вентиляцией; при

A > 10 *мкюри* работа проводится в защитных камерах с разрежением 10—20 *мм* водн. ст. Рекомендуется 3-зональная планировка лаборатории — разделение помещений на «грязную», «получистую» и «чистую» зоны. Приведена примерная планировка лаборатории для работы с РВ, выполненная по 3-зональной системе. Если A < 10 *мкюри* можно применять 2-зональную планировку, исключив «грязную» зону. Рассмотрены вопросы транспортировки РВ и удаления отходов, устройства вентиляции, стирки спецодежды. Авторы критикуют статью Малашенко (РЖХим, 1957, 57898).

В. Левин

50120. Физическая аппаратура и методы измерения при радиохимических исследованиях. Сурков Ю. А., Москалева Л. П., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1072—1080

Описан ряд радиометрич. приборов. Счетчик α-частиц состоит из фотоумножителя ФЭУ-19 с фосфором ZnS(Ag) толщиной 5—7 *мг/см²* и пересчетного устройства. Эффективность счета ~ 100%. Измерения производятся при наличии βγ-фона. При измерении α-активности потока жидкости фосфор закрывают слюдой толщиной ~ 2 *мг/см²*. Для измерения энергии α-частиц использовали ионно-импульсную камеру с шариковым электродом. Оптимальные условия ее работы: давл. 0,8—1,3 *ат* и напряжение 1,5—2,0 *кв*. Импульсы от камеры после усиления анализировались при помощи 10-канального анализатора. Разрешающая способность всей установки ~ 2%. При исследовании α-излучателей с очень большим $T_{1/2}$ или присутствующих в малых кол-в применяли толстослойные фотопластинки (50—100 μ). Комбинированный счетчик β- и γ-излучения состоит из фотоумножителя с кристаллом NaJ(Tl), установленным под образцом, и торцового счетчика МСТ-17, расположенного над образцом. Для идентификации изотопов по γ-излучению применяли люминесцентный γ-спекрометр, состоящий из кристалла NaJ(Tl), фотоумножителя ФЭУ-С, усилителя импульсов с дискриминатором и 50-канального анализатора амплитуд. На экране катодно-лучевой трубки непосредственно получается изображение спектра в линейном масштабе. Разрешающая способность спектрометра в области Cs^{137} равна ~ 8%.

В. Левин

50121. Установки для разделения изотопов методом газовой диффузии. I. Общие сведения. II. Непрерывный каскад. Брутто, Перона, Сезини (Impianti di separazione d'isotopi per diffusione gassosa. I. Generalitá. II. Cascata continua. Brutto E., Perona G., Sesini R.), Energia nucl., 1957, 4, № 1, 19—23; № 2, 128—130 (итал.; рез. англ.)

I. Кратко излагаются основные положения теории разделения изотопов методом газовой диффузии.

II. Рассматривается видоизменение «идеального» каскада Когена, предотвращающее смещение разделяемых газов в пределах одной ступени и улучшающих разделение изотопов.

В. Щекин

50122. Равномерно распределенные радиоактивные источники. Тейт, Тауншенд (Radioactive uniform extended sources. Tait G. W. C., Townshend R. E.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 542—543 (англ.)

Прибор для равномерного нанесения радиоактивного р-ра на поверхность состоит из медицинского шприца с приводом плунжера от синхронного мотора, цилиндрич. камеры, по оси которой располагается игла шприца, и механизма, обеспечивающего равномерное движение шприца с камерой над вращающимся цилиндром. На цилиндре укреплен материал, подлежащий покрытию радиоактивным в-вом. В цилиндрич. камеру продувают воздух, распыляющий радиоактивный р-р. Поверхностная активность плоского источника, полученного таким путем, отличается < 4%.

В. Левин

50123. О сроке службы счётчиков радиоактивного излучения с аргон-метилалевым наполнением. Эйг Л. С., Чайковский В. Г., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 49—54

Исследовалось влияние числа зарегистрированных частиц на характеристику счетчика. Теоретически кол-во отсчетов до конца службы счетчика составляет 10^{10}, практически оно много меньше. Для измерения использовался счетчик, аналогичный типу АММ-4, с анодом диам. 0,1 *мм* и Cu-катодом длиной 80 *мм*. Счетчик наполнялся смесью 15% метилаля + Ar до общего давл. 100 *мм* рт. ст. Анализ газов, наполняющих счетчик, производился на масс-спектрометре после $1 \cdot 10^7$, $5 \cdot 10^7$, $1 \cdot 10^8$, $1{,}5 \cdot 10^8$, $2 \cdot 10^8$ отсчетов. Отмечалось наибольшее изменение масс 14, 15, 16, 28, 45 и 76, причем массы 14, 15, 45, 76 убывают линейно с увеличением числа отсчетов, а массы 16 и 28 линейно возрастают с увеличением числа отсчетов. По-видимому, масса 16 принадлежит атомарному кислороду, который вызывает порчу характеристики счетчика.

Л. Мартищенко

50124. Задержка развития разряда в низковольтных галогенных счетчиках. Эйг Л. С., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 54—57

В низковольтных галогенных счетчиках происходит задержка развития разряда из-за прилипания электрона к молекуле хлора и последующей диссоциации на Cl и Cl⁻. Измерение времени задержки производилось двумя методами. Первый, визуальный, использует тройной телескоп из одного низковольтного и двух высоковольтных счетчиков, включенных в схему двойных совпадений. Импульс со схемы совпадений запускает развертку осциллографа, а импульс от низковольтного счетчика подается на вертикальные пластины. Второй метод, более точный, основан на измерении числа двойных совпадений при изменении разрешающего времени схемы совпадений. На один канал подается импульс от высоковольтного счетчика, на другой — импульс от низковольтного счетчика. В диапазоне напряжений 360—500 *в* среднее время запаздывания изменяется у счетчиков с катодом диам. 18 *мм* от 12 до 4 μсек., с катодом диам. 10 *мм* от 9 до 2 μсек соответственно.

Л. Мартищенко

50125. Аппаратура для выращивания сцинтилляционных кристаллов NaJ(Tl) большой длины. Клек (Production technique for long sections of NaJ(Tl) scintillation crystals. Chleck David J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 4, 288—289 (англ.)

Описывается метод и простая аппаратура для выращивания прозрачных кристаллов NaJ(Tl) диам. 25—40 *мм* и длиной ⩾ 100 *мм*.

Г. Радзиевский

50126. Новые приборы для исследования газов, определения их теплотворной способности и наблюдения за работой топочных устройств. Эйклер (Neuere Geräte zur Untersuchung und Heizwertbestimmung von Gasen und zur Überwachung von Feuerungsanlagen. Eickler Wolfgang), Gaswärme, 1957, 6, № 11, 348—351 (нем.)

Кратко описаны приборы: Калорекс для определения теплотворной способности газов; Барекс S для определения малых кол-в O_2 в газах; усовершенствованный прибор Орса для полного анализа газов, отличающийся тем, что применяются 2 сжигательные трубки, каждая в отдельной электропечи: одна — для H_2, другая — для углеводородов; поглотительная часть отделена от сжигательной трехходовым краном, что позволяет одновременно с сжиганием одной пробы начать анализ другой; прибор Комбустренс для наблюдения за топочными устройствами с определением тяги и давления посредством наклонного манометра,

т-ры посредством термопары и содержания CO_2 посредством поглощения натронной известью. Б. Анваер

50127. **Метод измерения тепловых констант гранулированных материалов. Томас** (A method of measuring the thermal constants of granular materials. Thomas T. S. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 10, 403—405 (англ.)

Предложен метод и прибор для определения теплопроводности и уд. теплоемкости гранулированных материалов. Прибор состоит из 2 коаксиальных полых Al-цилиндров (Ц) диам. 32 и 76 *мм*, снабженных электрич. нагревателями и термопарами. Внутренний Ц установлен на трех изолирующих эбонитовых штырях и служит измерительной ячейкой, наружный Ц служит тепловым экраном. Измерения сводятся к измерению разности т-р между стенками измерительного Ц и центром засыпки исследуемого материала после включения нагревателя. Тепловые константы вычисляют из ур-ния $F = kdv/dr + wdv/dt$, где F — тепловой поток (от электронагревателя), v — т-ра, k — теплопроводность, r — радиус Ц, w — уд. теплоемкость на единицу площади стенки, t — время. Приведены данные измерений теплоемкости стеклянного порошка и песка. Найдено, что метод позволяет точно оценить тепловые константы, если измеряемая теплоемкость $> 4 \cdot 10^{-4}$ *кал/сек см град*. Л. Лошманов

50128. **Новый метод дифференциального термического анализа с помощью термобатареи. Лоддинг, Стерм** (A new method of Differential Thermal Analysis employing multiple thermocouples. Lodding William, Sturm Edward), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 1-2, 78—82 (англ.)

Описана дифференциальная термобатарея для изучения слабых термич. р-ций. В отличие от простой дифференциальной термопары термобатарея содержит в каждом плече по 4 последовательно соединенных термопары. Увеличение выходного сигнала будет пропорционально числу термопар. И. Задорожный

50129. **Лабораторные термовесы с непрерывной записью. Бартлетт, Вильямс** (Continuous-recording laboratory thermobalance. Bartlett E. S., Williams D. N.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 11, 919—921 (англ.)

Для изучения стойкости молибденовых сплавов к окислению сконструированы термовесы с автоматич. записью. В качестве измерительного устройства использованы несколько измененные аналитич. весы, коромысло которого связано кварцевым стержнем с испытуемым образцом. Другой конец коромысла укреплен проволокой, сопротивление которой изменяется с деформацией растяжения. Эта проволока является одним из плечей моста Уитстона. При изменении веса образца сопротивление проволоки изменяется, что и регистрируется автоматически. Термовесы позволяют производить запись изменения веса образца 3—70 *мг* при общем весе 1—3 *г*.

Ю. Третьяков

50130. **Прибор для термического анализа. Тома** (Étude d'un appareil pour l'analyse thermique. Thomas Maurice), Chim. analyt., 1959, 39, № 11, 404—412 (франц.)

Используя опыт разработки и улучшения криометра CSE (РЖХим, 1957, 12214), автор сконструировал прибор для термич. анализа, позволяющий определять близкие температурные точки, получаемые в жидких смесях органич. в-в. Прибор позволяет применять метод нагревания, который предоставляет, по сравнению с методом охлаждения, бо́льшие возможности и лучшую точность термич. анализа. Приводятся описание прибора, методика проведения термоанализа и графич. метод нанесения получаемых опытных данных. Разобраны также факторы, влияющие на точность определения. Представленный аппарат предназначен для быстрых определений и дает в этих случаях удовлетворительную точность. Т. Шашкина

50131. **Методика исследования кинетики высокотемпературного процесса. Шихов В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 78—91

Разработан метод исследования кинетики удаления P и S из металла шлаком при высоких т-рах. Кинетика высокотемпературного процесса изучалась на системе технически чистое Fe (состав (в%): C 0,05, Si 0,06, P 0,003 и S 0,005) — 3-компонентный шлак типа FeO — CaO — MgO. В работе использовалась герметичная печь с угольным сопротивлением. Для устранения влияния газовой фазы в печи создавалась нейтр. атмосфера азота. Во избежание колебаний т-ры, связанных с плавлением шлака, использовались тигли спец. конструкции из электроплавленой магнезии и плавленого кварца. Характерными особенностями метода являются малые содержания P и S в металле и небольшая поверхность шлак — металл, позволяющие уменьшить скорость процесса и увеличить точность измерений. В качестве индикаторов применялись радиоактивные изотопы P^{32} и S^{35}. В. Пикаева

50132. **Новейшие методы определения электропроводности растворов. Гриффитс** (Newer methods of determining electrolytic conductivity. Griffiths V. S.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1-2, 174—179. Discuss., 179 (англ.)

Описан прибор для измерения электропроводности р-ров, построенный по типу моста, плечи которого образованы обмотками двух трансформаторов. Ячейка спец. конструкции не содержит погруженных в р-р электродов. Прибор может быть использован для определения диэлектрич. проницаемости. Ю. Плесков

50133. **Новый pH-метр «Зероматик». Шеллер** (Zeromatic — ein neues pH-Meter. Scheller C. B.), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 4, 81 (нем.)

Описан pH-метр, снабженный спец. устройством для автоматич. стабилизации нулевой точки шкалы. Прибор имеет выводы для подключения самопишущего устройства при непрерывной записи показаний. Пределы измерения напряжения 0—1400 *мв*.

Ю. Плесков

50134. **Некоторые вопросы техники квадратно-волновой полярографии. Баркер** (Square wave polarography and some related techniques. Barker G. C.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1-2, 118—131. Discuss., 131 (англ.)

Приводится обзор работ по переменноточной полярографии и рассматриваются различные методы повышения ее чувствительности и воспроизводимости: применение капилляров переменного сечения, использование висячей капли, а также применение для поляризации радиочастоты с модулированной амплитудой. Последний метод может быть использован для изучения кинетики быстро протекающих электродных процессов. Библ. 14 назв. Ю. Плесков

50135. **Полярография с разверткой током (Current scanning) на ртутном капельном электроде. Исибаси, Фудзинага** (Current scanning polarography at the dropping mercury electrode. Ishibashi Masayoshi, Fujinaga Taitiro), Anolyt. chim. acta, 1958, 18, № 1-2, 112—117. Discuss., 117 (англ.)

Описан метод автоматич. записи полярограмм с разверткой током. Последовательно с ячейкой включается большое (10—30 *Мом*) сопротивление R, и напряжение в цепи автоматически увеличивается от 0 до 300 *в*. Одновременно потенциал капельного электрода измеряется самопишущим потенциометром. Приводятся данные по влиянию величины R на соотношения между током и потенциалом. Предельный ток пропор-

ционален конц-ии восстанавливающегося в-ва. Потенциал полуволны в описанном методе и в обычной полярографии совпадают. Ю. Плесков

50136. Самописец для потенциометрического определения сероводорода и синильной кислоты. Стрейндж (Potentiometric recorder for hydrogen sulfide and hydrogen cyanide. Strange John P.), Analyt. Chem., 1959, 29, № 12, 1878—1881 (англ.)

Описан самопишущий прибор для непрерывного потенциометрич. определения H_2S и HCN в воздухе и в индустриальных газах. Исследуемый газ продувается через щел. поглотительный р-р, в котором конц-ия *c* H_2S и HCN измеряется с помощью вибрирующего Ag-электрода. Электродом сравнения служит каломельный электрод. Чувствительность прибора регулируется скоростью потоков газа и поглотителя и может меняться от $4 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ об.%. Отклонение стрелки прибора пропорционально lg*c*, так что для калибровки прибора достаточно 2 образцов с известной конц-ией. Определение H_2S и HCN в их смеси не может быть произведено указанным методом. Ю. Плесков

50137. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Лопатина А. М., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 123—130

Описывается новый метод и прибор для измерения коэф. фильтрации грунтов путем наблюдения за процессом нестационарной фильтрации в начальной стадии капиллярной пропитки. Теория метода основана на законе фильтрации Дарси, примененном к процессу пропитки пористого тела. Прибор состоит из цилиндрич. сосуда, в который вставляется на шлифе кювета с образцом сосуда, подобного сосуду Мариотта, U-образного манометра и водоструйного насоса. Вначале проводят пропитку под давлением, а затем под действием лишь капиллярных сил. Коэф. фильтрации рассчитывают по угловым коэф., которые находят по графику зависимости квадрата объема жидкости, впитываемой образцом, от времени. Этот метод позволяет определять также краевой угол смачивания, соответствующий наступающему мениску. В. Филипповский

50138. Весовой фракционный коллектор для хроматографии. Кочент, Брада, Кейл (Vážkový jímač frakcí. Kočent Alexandr, Brada Zbyněk, Keil Bořivoj), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1575—1576 (чешск.)

Описано электромагнитное устройство, повышающее надежность действия весового рычажного коллектора фракций. M. Ryba

50139. Устройство для нанесения образцов при хроматографии на бумаге. Мелоун, Микеш (Zařízení na nanášení vzorků při papírové chromatografii. Meloun B., Mikeš O.), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1574—1575 (чешск.)

Описано устройство для нанесения р-ров при хроматографии на бумаге. Устройство состоит из столика с двойной крышкой (в виде папки) и спец. подогревателя воздуха для сушки бумаги после нанесения р-ра. Бумага зажимается между крышками столика. Через прорезь в верхней крышке на бумагу наносится исследуемый р-р. После этого бумага быстро высушивается, сжатая подогретым воздухом, поступающим из подогревателя через щель в нижней крышке столика. V. Knesslová

50140. Некоторые проблемы, специфические для электрофореза на бумаге. Прибор LKB для электрофореза на бумаге. Валмет, Свенссон (Some problems inherent in paper electrophoresis. The LKB paper electrophoresis apparatus. Valmet Erkki, Svensson Harry), Science Tools, 1954, **1**, № 1, 3—7 (англ.)

Обсуждено влияние на электрофорез следующих факторов: структуры и влажности бумаги, постоянства состава буферного р-ра во время электрофореза, т-ры вдоль двух измерений бумажной полосы, электрич. тока и стабильности тока жидкости как по направлению, так и по величине. Обсуждены вопросы подавления дистилляции и испарения с поверхности бумаги. Кратко описан прибор LKB для электрофореза на бумаге. А. Лошманов

50141. Простой стабилизатор для электрофореза на бумаге. Дудек, Собеславский, Бицан (Jednoduchý stabilisátor proudu pro papírovou elektroforesu. Dudek Jaroslav, Soběslavský Cyril, Bican Pavel), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 9, 526—527 (чешск.)

Стабилизатор состоит из обычного выпрямителя, стабилизированного газоразрядными стабилизаторами напряжения. Прибор собран из стандартных радиодеталей. В. Свиридов

50142. Проволочный прибор для оценки маслянистости смазочных средств по их влиянию на кинетическое трение и износ при разных температурах. Лазарев В. П., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 162—167

Описан прибор ДЛ-4, предназначенный для оценки смазочной способности масел по износу и коэф. трения μ при граничной смазке и точечном контакте. Пара трения образована вращающимся цилиндром (Ц) и проволокой (диам. 0,3—0,5 *мм*), укрепленной по окружности диска, плоскость которого перпендикулярна оси Ц. Сравнительная оценка смазочной способности масел производится при неподвижном диске по глубине борозды износа на поверхности Ц, которая тем значительнее, чем менее эффективна смазка. Глубина определяется интерференционным микроскопом МИИ-1. При определении μ поворот свободно вращающегося диска под действием трения о вращающийся Ц вызывает отклонение связанного с ним нитью маятника, играющего роль динамометра. Предусмотрено термостатирование прибора. Ю. Топоров

50143. Прибор для определения механической прочности и адгезии лакокрасочных покрытий. Чеботаревский В. В., Головистиков И. И., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1511—1512

Сконструирован адгезиометр-склерометр (прибор АТ) для определения механич. прочности (на сдирание) и адгезии лакокрасочных покрытий. Прибор основан на известной схеме (Дринберг А. Я. и др. Технология лакокрасочных покрытий. Госхимиздат, 1951) с заменой неподвижного резца на подвижный, позволяющий оказывать необходимое давление на покрытие и при помощи динамометра определять усилие сцарапывания узкой ~ 3 *мм* полоски покрытия с подложки в пределах нагрузки 0—4000 *г*. Разработана спец. форма резца. Прибор АТ применим для определения механич. прочности пленок на сдирание и их условной адгезии к стеклу (при нагрузке до 2 *кг*) и оксидированным сплавам Al и Mg (при миним. нагрузке, исключающей врезание резца в металл), а по виду стружки — для определения эластичности покрытий. Приведены схема и описание прибора и его резца. Б. Шемякин

50144. Методы исследования адгезии. Кротова Н. А., Карасев В. В., Кириллова Ю. М., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 111—122

Рассмотрены методы исследования адгезии, применявшиеся в работах Дерягина и его сотрудников. Описаны методы определения работы отрыва механич. путем как функции скорости и методы, основанные на исследовании электрич. явлений, сопровождающих

процесс отрыва. Описан роликовый адгезиометр системы Кротовой, освоенный заводом «Физприбор».

И. Слоним

50145. **Асимптотический метод изучения трения скольжения. Епифанов Г. И.,** Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 174—180

Описан трибометр с фотографич. записью сил трения, основанный на асимптотич. методе изучения скольжения (РЖХим, 1957, 50405). Приведенные трибограммы для трения между закаленным сферич. ползуном из быстрорежущей стали и отожженным технически чистым железом показывают уменьшение амплитуды скачков при применении асимптотич. метода.

И. Слоним

50146. **Электрический ввод для аппаратуры высокого давления. Шиман** (Electrical lead for high-pressure apparatus. Simon Ivan), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 11, 963—964 (англ.)

Описана конструкция электрич. ввода для аппаратуры высокого давления, выполненная на основе имеющихся в продаже материалов. Стальная оболочка, окружающая изолированную магнезией проволоку (ввод), подпаивается серебряным припоем к пробке, которая ввинчивается в корпус аппаратуры высокого давления. Благодаря наличию герметизирующих неопреновых колец круглого сечения ввод выдерживает давление до 3000 *атм*. При замене неопреновых колец на металлич. уплотнения описанный ввод можно использовать при т-ре 300° и давл. 4000 *атм*.

Л. Абрамович

50147. **Расширение рабочего диапазона компрессионного манометра. Барнард** (An extension to the range of the McLeod gauge. Barnard J. A.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 12, 511—512 (англ.)

Для расширения рабочего диапазона компрессионного манометра, применяемого в установках для исследования адсорбции, предлагается при расчете шкалы учитывать изменение давления в установке при подъеме Hg и влияние этого давления на уровень Hg в соединенном с установкой патрубке манометра.

Л. Абрамович

50148. **Прецизионный регулятор давления для систем высокого давления. Уиттакер** (Precision pressure controller for high-pressure systems. Whittaker A. Greenville), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 838—839 (англ.)

Описан регулятор давления в системах высокого давления, изготовленный на базе имеющейся в продаже аппаратуры. Выходной сигнал датчика (преобразователя сопротивления или дифференциального трансформатора) после усиления подается на миллиамперметр, от положения стрелки которого зависит емкость конденсатора, управляющего электромагнитным клапаном выпускного патрубка системы высокого давления. При правильном подборе отверстия электромагнитного клапана регулятор поддерживает в системе давление постоянным с точностью до ±0,2%.

Л. Абрамович

50149. **Аппарат фазового равновесия бинарных систем углеводородов. Колманян С. Р.,** Газ. пром-сть, 1958, № 1, 43—46

Описано устройство аппарата для исследования фазового равновесия бинарных систем взаиморастворимых углеводородов и метод проведения экспериментов. Циркулярный аппарат с естественной циркуляцией паров жидкой фазы рассчитан на диапазон давлений от вакуума до 150 *ат* и т-р 15—300° при конц-ии жидкой фазы от 50 до 2—4%. Аппарат состоит из камеры равновесия, конденсатора, сборника конденсата со смотровыми слюдяными щелями и испарителя. Равновесие фаз создается в камере равновесия пропусканием паров жидкости. Отбор проб фаз (жидкой — из камеры равновесия, паровой — из сборника конденсата) производится в стальные пробоотборники-пикнометры. Состав фаз определяется по уд. весам их проб. Исследование может производиться и в отключенной от аппарата камере равновесия. Тогда снимаются серии изохор и точки излома последних определяют точки кипения и точки росы данного состава смеси. С помощью этого аппарата могут быть получены давление, т-ра равновесия и состав фаз. Кроме того, при работе с отключенной камерой могут производиться также и объемные определения. Исследоваться могут как бинарные, так и многокомпонентные системы.

С. Колманян

50150. **Определение физических свойств высококипящих углеводородов при малых количествах образца. Салливан, Фрис, Мак-Кленахан, Утиллингем** (Determination of physical properties on small samplex of high boiling hydrocarbons. Sullivan Lloyd J., Fries R. Jay, McClenahan William S., Willingham Charles B.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1333—1338 (англ.)

Разработаны методы определения плотности и мол. веса малых кол-в углеводородных масел (УМ). При определении плотности УМ в кол-ве ~0,5 *мл* используют видоизмененный метод гидростатич. взвешивания (Forziati A. F. и др., J. Res. Natl. Bur. Standards, 1945, **35**, 513). Температурный интервал применения этого метода (20—80°) дает возможность определять плотность твердых, полутвердых и высоковязких в-в. Если кол-во УМ ~0,2 *мл*, то применяют метод с видоизмененным бикапиллярным пикнометром (БП) (Lipkin M. R. и др., Ind. Ing. Chem. Anal. Ed., 1949, **21**, 504). БП прокалиброван в интервале 20—30°. Точность обоих методов ±0,001 *г/мл*. Определение мол. веса УМ производят с помощью эбуллиоскопич. метода (Swietoslawski W., Anderson J. R., Physical methods of organic chemistry. Vol. 1, Pt. Chapt. Techniques of organic chemistry, Weissberger A., ed., Intersience, New York, 1949). Мол. вес вычисляют по разнице т-р кипения р-ра УМ и р-рителя в двух одинаковых эбуллиометрах, которая определяется с помощью Cu-константановой термопары. Для определения требуется 5 *мл* р-рителя и 20—100 *мг* УМ. Приведены чертежи эбуллиометра, манометра для контроля давления и БП.

Д. Кузнецов

50151. **Магнитная восприимчивость, диффузия, адсорбция и набухание высокополимеров. 1. Электрические регистрирующие приборы и измерения. Мюллер, Хельмут** (Permeation, Diffusion, Adsorption und Quellung an Hochpolymeren. 1. Elektrisch registrierende Apparatur und einige Test-Messungen. Müller F. H., Hellmuth), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1-3, 125—148 (нем.)

50152. **Некоторые простые модели механических релаксометров. Ниномия, Кисимото, Фудзита** (Ninomiya Kazuhiko, Kishimoto Akira, Fujita Hiroshi), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 150, 504—511 (японск.; рез. англ.)

Описываются 3 типа механич. релаксометров для исследования релаксации напряжения в твердых высокополимерах как сухих, так и набухших: автоматический для исследования линейно-аморфных полимеров в пределах консистенции стекло — резина; рычажно-весовой, автоматический, для текстильных волокон и застеклованных полимеров; пружинно-весовой с ручным управлением для набухших полимеров с одновременным контролем заданного давления паров.

Из резюме авторов

50153. **Прецизионный катарометр на термисторах. Уокер, Уэстенберг** (Precision thermal-conductivity gas analyzer using thermistors. Walker R. E.,

Westenberg A. A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 789—792 (англ.)

Рассмотрены элементы теории и устройство катарометра, чувствительными элементами которого являются 4 остеклованных термистора (типа 32СВ2), включенные в мост Уитстона в качестве его плеч. Термисторы смонтированы в цилиндрич. камерах обычного металлич. блока, термостатированного при $33 \pm 0{,}03°$. Питание моста производится от сухих батарей током 10 *ма*, величина которого измеряется с точностью 0,003% потенциометром. Проведенные испытания показали вполне удовлетворительную стабильность показаний. Описанный прибор имеет чувствительность в ~7 раз большую, чем аналогичные газоанализаторы с проволочными чувствительными элементами, и позволяет измерять примеси газа с содержанием до 0,1%. Л. Абрамович

50154. Определение количества вещества менее 10^{-6} *г* посредством электростатической зарядки. Штраубель (Die Dosierung von Substanzemengen unter 10^{-6} g mittels elektrostatischer Aufladung für mikroanalytische Zwecke. (Zusammenfassung). Straubel H.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 368. Diskuss., 368—369 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 60295. А. Лошманов

50155. Определение молекулярного веса с помощью микроскопа с нагреваемым предметным столиком. Лауконич (Determinazione del peso molecolare mediantē microscopio a tavolino riscaldabile. Laukonich M.), Lab. scient., 1957, 5, № 5, 138—143 (итал.)

Описывается методика определения мол. веса по Расту на предметном стекле или в капилляре. В качестве р-рителей использованы хлористый борнил или камфора. В. Щекин

50156. Видоизмененный игольчатый клапан для микроопределения азота по Дюма. Ванго (Modified needle valve for micro-dumas determination of nitrogen. Vango Stephen P.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 72 (англ.)

Описана модификация игольчатого клапана (Hershberg E. B., Southworth L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1939, 11, 404), дающая возможность избежать выдавливания Hg через сальник при повышении давления в системе (начало сожжения) и проникновения воздуха при понижении давления (конец сожжения). Л. Абрамович

50157. Прибор для высокочастотного титрования в неводных растворах. Консейе, Курте (Titrimètre haute fréquence utilisation pour les titrages en milieu anhydre. Conseiller Y., Courteix J.), Analyt. chem. acta, 1958, 18, № 1-2, 166—173. Discuss., 173 (франц.; рез. англ.)

Описан простой прибор для ВЧ-титрования, в котором измерительная частота (2 *Мгц*) стабилизируется при помощи кристалла пьезокварца. Изменения сеточного напряжения генератора выпрямляются и компенсируются с использованием катодного осциллографа в качестве индикатора нуля. При титровании измеряется сопротивление или емкость ячейки. Описанный метод использован для титрования различных органич. соединений с безводн. CH_3COOH. Точность ~1%. Ю. Плесков

50158. Анализ газов в стали методом вакуум-плавления. Клячко Ю. А., Кунин Л. Л., Чистякова Е. М., Ларичев Н. С., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1410—1412

Предложен прибор, позволяющий проводить раздельное определение водорода и H_2O в сталях методом вакуум-нагрева. Прибор прост и удобен в эксплуатации. Показано, что в приборах, в которых выделяющиеся газы находятся в соприкосновении с нагретым металлом, т. е. не производится их откачка из прибора, происходит повышенное выделение водорода и не выделяются пары H_2O. Из резюме авторов

50159. Новый прибор для определения истинного удельного веса порошкообразных материалов. Кимура, Каммура, Итани, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 3, 178—179 (японск.)

50160. Получение аэрозолей и дисперсионный анализ с помощью сепаратора Роллера. Риф, Уайт, Гиблин (Aerosol production and size analysis with the roller separator. Reif Arnold E., White Clayton S., Giblin Mary Elliott), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 5, 442—449 (англ.)

Опыты по разделению на фракции измельченных красителей — толуидинового и метиленового синих и судана IV, а также Al_2O_3 и $Bi_2O_3 \cdot CO_2$ в элутриаторе Роллера (аналогичном элутриатору Гоннеля) показали, что получение высокодисперсных фракций (< 10 μ) труднее, чем грубодисперсных: фракционирование продолжается значительно дольше (вероятно вследствие агрегирования частиц) и фракции получаются более широкими. Из Al_2O_3 получены фракции, $^2/_3$ числа частиц в которых заключались в пределах 1,0—2,2; 3,5—5,6; 5,8—7,9; 7,8—12,6 и 9,3—14,1 μ. Н. Фукс

50161. Автоматический влагомер сыпучих материалов. Бейнарович Н. В., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проектн. работ огнеупорн. пром-сти, 1957, № 3, 60—89

Приведены элементы теории и эксперим. данные, относящиеся к поведению некоторых твердых тел и сыпучих огнеупорных масс в переменных электрич. полях. Описан автоматич. прибор для измерения с точностью до ±0,5% влажности сыпучих огнеупорных материалов в диапазоне 0—15%, основанный на зависимости полного сопротивления загруженного в измерительную ячейку образца от его влажности. Заводские испытания влагометра дали положительные результаты. Л. Абрамович

50162. Упрощенный вращающийся испаритель. Штегеман (Einfacher rotierender Verdampfer. Stegemann Hermann), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 4, 110—111 (нем.)

Предложено несколько конструкций цельностеклянных вращающихся испарителей (И). Основной частью И является колба со вставленным на шлифе валом. Загруженная жидкость при вращении И образует на стенках колбы пленку, повышающую скорость испарения. Пары отбирают через отверстия в средней части вала и направляют в приемник фракций с холодильником. Колба с нагревателем приводится во вращение от мотора со скоростью 10—20 об/мин. Одна из конструкций предназначена для непрерывного выпаривания. А. Лошманов

50163. Лабораторный аппарат для экстрагирования жидкостей. Кемп, Понтинг (Laboratory solvent extraction apparatus. Kemp W. P., Ponting K. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1504 (англ.)

Сконструирован новый отстойник для непрерывного разделения двух несмешивающихся жидкостей и прибор для подачи жидкости с постоянной скоростью. Отстойники (см. рис.) представляют собой 3 концентрически расположенные стеклянные трубки: *А* — внутренняя, *Б* — средняя, *В* — наружная. Смесь подают в отстойник через *А*. Тяжелая фаза попадает через *А* в *Б* и *В* и собирается через боковой отросток в верхней части *В*. Легкая фаза попадает через *А* в *Б* и собирается через боковой отросток в верхней части *Б*. Найдено, что оптимальным положением тру-

бок является следующее: конец *А* опущен до середины длины *Б*, а поверхность раздела жидкостей установлена точно у конца *А*. Прибор для подачи жидкости с постоянной скоростью основан на принципе склянки Мариотта. Н. Безингер

50164. Прибор для испарения летучих растворителей. (Токсикология, аналитическая и биологическая химия). Брисс е (Appareil pour évaporation de solvonts volatils. (Toxicologie, chimie analytique, chimie biologique. Brisset Robert), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 585-586, 333—335 (франц.)

Описан прибор для выделения малых кол-в растворенных в-в из больших объемов р-ров в летучих р-рителях с полной рекуперацией р-рителей. Принцип действия: р-р из экстрактора сливается по воронкообразному сосуду с боковой трубкой в сосуд для кипячения, нагреваемый в водяной бане; пары р-рителя попадают через боковую трубку в холодильник, откуда р-ритель сливается в приемник. Б. Анваер

50165. Прибор для непрерывной подачи малых объемов жидкости. Уэр (An apparatus for the continuous delivery of small volumes of liquid. Ware G. C.), Lab. Practice, 1957, 6, № 11, 656 (англ.)

Разработан прибор для непрерывной подачи со скоростью 0,1—1 *мл/час* р-ра KCN, содержащего суспендированные в-ва. Прибор состоит из электролизера, в котором при электролизе 0,5 *M* р-ра K_2SO_4 образуются H_2 и O_2, и резервуара типа промывалки с подаваемой жидкостью. Скорость образования газов ~1,7 *мл/час ма*. Плотность тока $\leqslant 1$ *ма*, так как при более высокой плотности образуются следы O_3. Вытеснение р-ра KCN производится только H_2, поступающим в резервуар, а O_2 удаляется из электролизера в воздух. Б. Анваер

50166. Электромагнитный расходомер со сниженным уровнем помех. Корсунский Л. М., Измерит. техника, 1957, № 6, 92—95

Описан электромагнитный расходомер для жидкостей, имеющий уровень помех $\leqslant 5$ *μв*. В приборе применена компенсационная схема измерения с компенсацией измеряемого сигнала на входе усилителя напряжением, индуктируемым магнитным полем. Благодаря этому удается избежать влияний нестабильности магнитного поля и нестабильности коэф. усиления усилителя. Приведены данные, которые показывают, что средняя квадратичная погрешность показаний прибора не зависит от величины расхода и составляет $\leqslant 0,17\%$ от верхнего предела измерений, соответствующего расходу 6,032 *м³/час*. Л. Абрамович

50167. Простой стабилизатор напряжения для химических работ. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф., Нагаева А. Г., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1957, вып. 8, 171—173

В стабилизаторе в качестве компенсирующих элементов использованы 2 лампы накаливания. Действие стабилизатора основано на свойстве W-нитей ламп менять свое сопротивление в зависимости от приложенного к ним напряжения. Л. Абрамович

50168. Безопасная пипетка для работы с вредными препаратами. Тоёдзава Исао, Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 2, 43 (японск.)

Предложено к верхней части обычной пипетки припаивать отвод, через который с помощью резиновой груши или водоструйного насоса можно заполнять пипетку, закрыв предварительно основное отверстие пальцем. Ли Мен-юн

50169. Создание лаборатории стандартизации электроизмерительной аппаратуры. Рис, Гринспан (Setting up a standardization laboratory for electrical measuring instruments. Reece J. O., Greenspan P.), IRE Trans. Instrum., 1957, 1—6, № 2, 78-84 (англ.)

Рекомендации по организации лаборатории для проверки электрич. измерительной аппаратуры. Л. А.

50170. О повышении чувствительности автоматических электронных потенциометров. Бутусов И. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2578-2579 (рез. англ.)

Критические замечания к статьям РЖХим, 1956, 78588; 1957, 45030. В. Глазков

50171 П. Искровая кювета. Оги, Хилман (Spark cell assembly. Aughey William Henry, Hillman William S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2753479, 3.07.56

Патентуется искровая кювета, предназначенная для спектрального анализа воздуха и определения ничтожных кол-в $Pb(C_2H_5)_4$ в воздухе промышленных предприятий. Корпусом кюветы является толстостенная стеклянная трубка, к которой припаяны 2 трубки для ввода пробы. Излучение выходит через кварцевое окошко, укрепленное на корпусе металлич. зажимом. Электроды из Cu или Pt вводятся в корпус кюветы через пробки из упругого термостойкого материала (C_2F_4). Кювета закрепляется в держателе, связанном с механизмом для юстировки ее положения относительно оптич. оси спектрографа. В. Лыгин

50172 П. Анализатор. Миллер (Analyzer. Miller Elmer C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764692, 25.09.56

Патентуется прибор для кач. и колич. анализа в-в, селективно поглощающих электромагнитную радиацию; в частности, анализатор может быть использован для определения конц-ии отдельных компонентов в потоке газообразных углеводородов. Поток электромагнитной энергии пропускается через последовательно расположенные монохроматор, вращающийся 2-секторный диск (один из секторов которого изготовлен из материала, имеющего приблизительно такую же характеристику поглощения, что и исследуемое в-во), камеру с исследуемым в-вом и попадает в приемник (фотоумножитель, болометр, термистор или т. п.), электрич. сигнал которого после усиления и выпрямления регистрируется самописцем. Величина выпрямленного сигнала обратно пропорциональна конц-ии исследуемого в-ва. Л. Абрамович

50173 П. Ионизационный манометр. Конн, Даглиш (Ionisation gauge. Conn George Keith Thurburn, Daglish Hugh Neville) [National Research Development Corp.]. Пат. США 2757306, 31.07.56

Патентуется ионизационный манометр, состоящий из термокатода, расположенного по оси цилиндрич. анода, и коллектора ионов, выполненного в виде дисков, закрывающих анод с торцов. Переменное или постоянное магнитное поле направлено вдоль термокатода. Благодаря одновременному применению подогревного катода и магнитного поля предлагаемый ионизационный манометр имеет более высокую, чем у существующих конструкций, чувствительность и измеряет давления 10^{-2} *мм* рт. ст. Л. Абрамович

50174 П. Аппаратура для спектрохимического и структурного анализа твердых тел, жидкостей и газов при помощи рентгеновских лучей. Шумахер (Apparatur zur spektrochemischen Analyse und zur Strukturanalyse von festen Stoffen, Flüssigkeiten und Gasen mittels Röntgenstrahlen. Schumacher Berthold). Пат. ФРГ 962206, 18.04.57

Сконструирован вакуумный рентгеновский спектрометр (РС), в котором вместо окон для рентгеновских лучей и электронов использованы спец. отверстия (О).

О выполнены в виде 3 диафрагм, пространства между которыми соединены с вакуумными насосами. Электронный луч из электронной пушки с холодным катодом попадает через О в пространство РС перпендикулярно направлению возбуждаемого рентгеновского излучения, отклоняется магнитной линзой на 90° и попадает через второе О на исследуемый объект, прижатый к РС снаружи. Возбужденное характеристич. излучение попадает через то же О обратно в РС и анализируется с помощью обычного кругового или полукругового кристаллич. спектрометра. В качестве детектора излучения может быть использован любой подходящий детектор в зависимости от целей исследования. Для детектирования мягкого рентгеновского излучения авторами предложена спец. ионизационная камера с О. Для проведения структурных исследований перед входным О на месте объекта помещают подходящий антикатод, а исследуемый объект располагают на месте фокусирующего кристалла спектрометра. А. Лопманов

50175 П. Тензиометр. Добл (Tensiometer. Doble Frank C.) [Doble Engng Co.]. Пат. США 2756587, 31.07.56

Патентуется автоматич. прибор для определения поверхностного и межфазного натяжения по величине тока, который необходимо пропустить через электромеханич. преобразователь для отрыва им кольца от поверхности жидкости. Л. Абрамович

50176 П. Вискозиметр. Турнхерр, Малер (Viskosimeter. Thurnherr Albert, Maler Friedrich). Швейц. пат. 316817, 15.12.56

Предложен прибор для автоматич. измерения относительной вязкости методом падающего шарика. Вискозиметр состоит из двух одинаковых узких цилиндров для исследуемой и эталонной жидкостей, в которых падают 2 одинаковые металлич. шарика; регистрирующего механизма с вращающимся барабаном и двумя перьями; несложной электромагнитной схемы, автоматизирующей процесс измерения. Каждое перо чертит на барабане горизонтальную прямую во время падения соответствующего шарика в жидкости и автоматически прерывает запись по достижении шариком дна цилиндра. После полного оборота барабана автоматически выключается весь механизм. Отношение длин обеих начерченных прямых дает отношение вязкостей соответствующих жидкостей. А. Кислинский

50177 П. Устройство для измерения средней температуры жидкости в закрытом сосуде. Нурнес (Anordning for måling av gjennomsnittstemperatur av vaesker i en lukket beholder. Nordnes Harald). Норв. пат. 85289, 4.04.55

Герметичный сосуд с нагреваемой жидкостью соединен с мерным открытым бачком, расположенным над ним. При нагревании часть жидкости из закрытого сосуда частично выдавливается (из-за термич. расширения) в мерный бачок. Т-ра жидкости определяется по уровню жидкости в мерном бачке по шкале, отградуированной в °С. М. Тойкка

50178 П. Процесс и аппарат для термической, химической и электрохимической обработки различных предметов. Мартинан (Procédé et appareil pour le traitement thermique, chimique ou électrochimique d'objets divers. Martinand Jean). Франц. пат. 1125082, 23.10.56

Для обработки мелкие куски материала или отдельные предметы помещают на сетку, погружаемую в соответствующую жидкость, напр. для электрохим. обработки в р-р электролита; сетка подвергается вибрации; при электрохим. обработке сетка может служить катодом. В этих условиях процессы обработки, напр. электролитич. осаждение металлов, происходят очень быстро. Б. Анваер

50179 П. Электрод для измерения активности ионов (катионов). Патнод, Уилли (Electrode for determining (cationic) ionic activity. Patnode Homer W., Wyllie Malcolm R. J.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 24222, 18.09.56

Электрод представляет собой цилиндрич. сосуд, заполненный р-ром NaCl, в который погружена Ag-проволока. Весь сосуд (или его нижняя часть), изготовленный из смеси ионообменной смолы (50—80%) и полистирола, представляет собой мембрану с малым электрич. сопротивлением. В качестве материала для изготовления мембраны может быть использована нерастворимая в воде тонкоизмельченная сульфированная фенольноформальдегидная смола. Ю. Плесков

50180 П. Установка для определения углерода. Гилд (Carbon train. Guild Lloyd V.). Пат. США 2746845, 22.05.56

Для определения С в металлах и других материалах путем сожжения образца в печи разработан прибор, в котором продукты сгорания проходят через ряд поглотительных колонок, укрепленных на общей раме и соединенных между собой металлич. трубками. Патрон с MnO_2 служит для поглощения окислов S, патрон с P_2O_5 или $Mg(ClO_4)_2$ — для удаления воды, ловушка с H_2SO_4 предохраняет от попадания воздуха в систему. Для поглощения CO_2 служит патрон с аскаритом; содержание CO_2 определяется взвешиванием. Б. Анваер

50181 П. Методы и приспособления для нагревания химической аппаратуры. Унтерман (Verfahren und Vorrichtung zur Beheizung oder Temperierung von chemischen Geräten. Untermann Walter) [Rhema-Glas Rheinmainische Glosinstrumenten- und Thermometerfabrik Walter Bätz & Co.]. Пат. ФРГ 1000790, 11.07.57

Предложенный метод обогрева хим. аппаратуры основан на использовании тепла паров при кипении смесей определенного состава. Устройство состоит из испарителя-кипятильника, двойной паровой рубашки, надеваемой на нагреваемый объект, дефлегматора с конденсатором и трубопроводов с кранами. При замкнутом цикле испарения состав и, следовательно, т-ра испарения смеси не меняются, т. е. т-ра нагревателя остается постоянной. При отборе из дефлегматора легких фракций т-ра кипения и, следовательно, т-ра нагревателя поднимаются с требуемой скоростью. Для понижения т-ры нагревателя кипящая смесь обогащается легкими фракциями. Предложено 2 варианта обогревателей: для обогрева с переменной и постоянной т-рами. А. Лопманов

См. также: Спектрометр с двумя изогнутыми кристаллами 49273. Соленоидальный спектрометр с круговой фокусировкой 49275. Безэлектродная разрядная трубка 49287, 49288. Масс-спектрометр для изучения верхних энергетич. состояний молекул 49307. Рентгеновский дифрактометр с Г.-М.-счетчиком 49375. Трансформатор Тесла для получения свободных радикалов 49398. Резонатор для определения акустического коэф. поглощения в газах 49473. Аппаратура для определения скорости ультразвука в жидкостях 49479. Ионоисточники для электромагнитного сепаратора изотопов 49490. Аппаратура для перегонки водн. р-ров 49542. Масс-спектрометр для изучения импульсных фотохимич. р-ций 49661. Установка для изучения радиолиза жидкого бензола 49672. Прибор для изучения вертикальной диффузии в жидкостях 49691. Установка для измерения импеданса гальванич. элементов 49735. Самопишущие поверхностные весы 49744. Расчетный прибор с прямым отсчетом для спектрального анализа 49957. Электронный микроскоп для микрохимич. анализа 49969. Индикаторная трубка 50017. Гомогенизатор для получения ядер из тканей 18971Бх.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 50182—50551 | № 15 | 10 августа 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

50182. **Таутомерное равновесие. III. Структура кислоты, сопряженной *n*-диметиламиноазобензолу.** Джафф, Е Си-жун (Tautomeric equilibria. III. The structure of the conjugate acid of *p*-dimethylaminoazobenzene. Jaffe H. H., Yeh Si-Jung), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1281—1282 (англ.)

Сопоставление спектров иона *n*-фенилазо-N,N,N,-триметиланилиния (I) и к-ты, сопряженной *n*-диметиламиноазобензолу (II к-та), подтверждает высказанное ранее рядом авторов (РЖХим, 1957, 21977, 29575; 1958, 3525) предположение о наличии в р-ре двух таутомерных форм к-ты: $C_6H_5N^+H{=}NC_6H_4N(CH_3)_2$ **(IIa)** и $C_6H_5N{=}NC_6H_4N^+H(CH_3)_2$ **(IIб)**. На основании измерений интенсивности максимумов поглощения при допущении идентичности спектров **I** и **IIб**, вычислена константа таутомерного равновесия $K_T = $ **Ia : Iб**, равная для р-ра в 5%-ной H_2SO_4 1,2 и для р-ра в 20%-ной H_2SO_4 2,2. Эти значения K_T хорошо согласуются с величиной $K_T = 3{,}0$, полученной (для р-ра в 50%-ной H_2SO_4) из оценки значений pK_a для **IIa** и **IIб** при допущении одинаковой основности для **I** и **IIб.** Сообщение II см. РЖХим, 1957, 36796. Г. Балуева

50183. **Электронные влияния на пространственные препятствия в пространственно затрудненных фенолах.** Коэн (Electronic control of steric hindrance in hindered phenols. Cohen Louis A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1333—1335 (англ.)

Способность 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегида (I), 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензонитрила (II) и этилового эфира 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензойной к-ты (III) к растворению в водн. р-рах щелочей автор объясняет не таутомерией, а возможностью распределения отрицательного заряда (ОЗ) между пара-заместителем и фенольным кислородом, что облегчает образование фенолят-аниона (ФА). Наличие большего ОЗ у пара-заместителя в пространственно затрудненных фенолах сравнительно с фенолами, содержащими только пара-заместители, подтверждается ИК-спектрами. Таким образом, для **ФА I—III** распределение ОЗ в сфере р-рителя не является обязательным и поэтому *трет*-бутильные группы не мешают образованию ФА. I — III, а также 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (IV) не реагируют с CH_2N_2, а также с Na в кипящем лигроине. Р-р 0,36 моля **IV** в 800 *мл* лед. CH_3COOH разбавляют 200 *мл* воды и прибавляют за 2 часа 37 *мл* брома, перемешивают 1 час и прибавляют 500 *мл* ледяной воды; выход **I** 77—85%, т. пл. 178—181°; оксим, т. пл. 138—139° (из разб. сп.). 0,1 моля оксима **I** в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 2 часа при $\sim$95°, выливают в 1 *л* 1 н. $NaHCO_3$ и извлекают **II** CH_2Cl_2, выход **II** 78%, т. пл. 147° (из петр. эф.). Р-р 0,1 моля **II** в 200 *мл* спирта насыщают HCl при 0°, оставляют на 2 дня при 25°, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают эфиром, растворяют в 100 *мл* 50%-ного спирта, прибавляют 100 *мл* 1 н. $NaHCO_3$, нагревают 1 час при $\sim$95°, выпаривают и извлекают CH_2Cl_2 **III**, выход 75%, т. пл. 108—109° (из разб. сп.). Из 0,01 моля **IV** получают его Na-соль в жидком NH_3, испаряют NH_3, прибавляют 50 *мл* толуола и 10 *мл* CH_3J, нагревают под N_2 в ампуле 18 час. при $\sim$95°, отгоняют р-ритель, извлекают петр. эфиром и после хроматографии на Al_2O_3 получают 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метиланизол, выход 60%. При обработке в тех же условиях **I** образуется 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензиловый спирт. К р-ру 0,01 моля **II** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют 10 *мл* 1 н. CH_3ONa, упаривают досуха и нагревают с CH_3J как описано для **IV**, получают 3,5-ди-*трет*-бутил-4-метоксибензонитрил с выходом 65%, т. пл. 73—75°. Таким же образом синтезируют этиловый эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-метоксибензойной к-ты, выход 58%. При аналогичной обработке **I** выделяют 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифенохинон, т. пл. 245—246°. Приведены частоты ИК и УФ-спектров **I — III.** П. Аронович

50184. **Фенолальдегидо-оксиметиленхинонная таутомерия.** Лей (Eine Phenolaldehyd-Hydroxy-methylenchinon-Tautomerie. Ley K.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 3, 74 (нем.)

В ИК-спектре щел. р-ра 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегида (I) полоса поглощения 6,2 μ, которую ранее считали смещенной полосой поглощения карбонильной группы (см. пред. реф.), в действительности обусловлена хиноидной структурой таутомерной формы Na-соли $CH{=}C(\text{трет-}C_4H_9)COC(\text{трет-}C_4H_9){=}CHC{=}$ $={}CHONa$ (II). При подкислении р-ра **II** снова переходит в **I**; с C_6H_5COCl **II** дает желтые кристаллы бензоильного производного (III), в спектре которого имеются и карбонильная (5,75 μ) и хиноидная (6,12—6,22 μ) полосы поглощения. При действии к-т **III** разлагается с образованием **I.** Соответствующее **III** ацетильное производное разлагается уже под влиянием влаги воздуха. Восстановление **III** $LiAlH_4$ приводит к 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензиловому спирту. Окисление **II** $K_3Fe(CN)_6$ дает 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилдифенохинон. Г. Балуева

50185. **Строение и свойства циклических соединений. X. Константы диссоциации циангидринов некоторых бициклических кетонов.** Уилер, Четина, Забицкий (Structure and properties of cyclic com-

pounds. X. Dissociation constants of cyanohydrins of some bridged-ring ketones. Wheeler O. H., Cetina R., Zabicky J. Z.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1153—1156 (англ.)

С целью установления влияния строения бициклич. кетонов на реакционную способность C=O-связи измерены константы диссоциации (*K*) циангидринов (ЦГ) норкамфоры (ЦГ **I**), дегидронорkamфоры (ЦГ **II**) и ряда метилированных бициклич. кетонов. Показано, что *K* ЦГ **I** ближе к *K* ЦГ циклопентанона (ЦГ **III**), чем к *K* ЦГ циклогексанона (ЦГ **IV**). Это объяснено тем, что, хотя дополнительное *I*-напряжение (РЖХим, 1956, 71528), вызванное экзоциклич. двойной связью (C=O), благоприятствует присоединению HCN, пространственное взаимодействие совмещающихся в плоскости аксиальных (*A*) заместителей в ваннообразной бициклич. структуре (**Ia**) приводит к повышенной (по сравнению с ЦГ **IV**) *K* для ЦГ **I**. *K* для ЦГ **II** в три раза меньше, чем для ЦГ **I**, что является результатом противоречивого действия пространственного влияния C=C-связи (способствует присоединению к C=O-связи) и ее электронного влияния (препятствует присоединению). Показано, что ЦГ α-фенхокамфорона (ЦГ **V**) имеет *K* в 13 раз, а ЦГ камфоры (ЦГ **VI**) в 18 раз выше, чем ЦГ **I**, что объяснено пространственным взаимодействием CH_3-группы с CN- (или OH)-группой. *K* ЦГ камфенилона (ЦГ **VII**) и ЦГ фенхона (ЦГ **VIII**) соответственно в 90 и 130 раз выше, чем *K* ЦГ **I**, что объяснено перекрыванием обеих CH_3-групп с CN- и OH-группами. *K* ЦГ изофенхона (ЦГ **IX**) близка к *K* ЦГ **I** (CH_3-группы удалены от C=O-связи). Показано влияние CH_3-групп, стоящих у головы моста, на относительную устойчивость б циклич. спиртов, полученных восстановлением бициклич. кетонов. Так, норизоборнеол (*Э*- или *экзо*-OH-группа) стабильнее норборнеола (**X**) (*A*- или *эндо*-OH-группа), что объясняется влиянием CH_3-группы у головы моста. Напротив, борнеол (*эндо*-OH-группа) стабильнее изоборнеола (*экзо*-OH-группа) за счет влияния *гем*-метильных групп. Этим же объяснена малая скорость восстановления **VI**. Исходя из вышесказанного, приписаны конфигурации некоторым спиртам. Более устойчивому и образующемуся с большим выходом (при восстановлении **IX** с помощью Na в спирте) α-изофенхолу (α-**XI**) приписано *экзо*-положение OH-группы, а β-**XI** — *эндо*-положение. На тех же основаниях β-фенхокамфорону приписана *экзо*-, а *изо*-β-фенхокамфорону — *эндо*-конфигурация. По аналогии с **VI** эпиборнеолу [получается восстановлением эпикамфоры (**XII**) натрием] приписана *эндо*-конфигурация, а эпиизоборнеолу (получается каталитич. восстановлением **XII**) — *экзо*-конфигурация. Каталитич. восстановление идет на поверхности катализатора и происходит с менее затрудненной с пространственной стороны молекулы. α- и β-Фенхолам (α- и β-**XIII**) из **VIII** нельзя приписать конфигурации вышеприведенным способом (две CH_3-группы в положении 3 взаимодействуют с OH-группой при любой конфигурации). Предложена *экзо*-конфигурация для камфенилона, образующегося при восстановлении **VII** натрием, и *экзо*- для продукта каталитич. восстановления. Отмечено, что в нопиноне (**XIV**), имеющем 1,3-мост и конформацию искаженного кресла, CH_3-группа экранирует C=O-группу и *K* ЦГ **XIV** сравнительно велика. Преимущественное образование α-нопинола при восстановлении **XIV** Na подтверждает *Э*-конформацию его OH-группы. $K \cdot 10^2$ (в 96%-ном спирте; 25 ± 0,2°) равны: ЦГ **I**, 3,07; ЦГ **II**, 1,11; ЦГ **III**, 2,05; ЦГ **IV**, 0,059; ЦГ **V**, 38,5; ЦГ **VI**, 54; ЦГ **VII**, 285; ЦГ **VIII**, 397; ЦГ **IX**, 1,76; ЦГ **XIV**, 3,07. **I**, т. пл. 88—89°, т. кип. 80°/25 *мм*, получают окислением (CrO_3) **X**, а **II**, т. кип. 72—76°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4834,— окислением дегидронорборнеола. **VI**, т. пл. 174—175°; **VIII**, т. кип. 82—84°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4605. **VII**, т. кип. 85—88°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4669, синтезируют, озонируя камфен в CH_3COOH, а **XIV**, т. кип. 98—99°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4775, озонируя β-пинен. **VIII** восстанавливают ($LiAlH_4$) до α-**XIII**, α-**XIII** дегидратируют фталевым ангидридом до α-фенхена (**XV**). **XV** озонируют до **V**, т. пл. 108°, т. кип. 95—100°/27 *мм*. Перегруппировывая **XV** (CH_3COOH-H_2SO_4) получают изофенхилацетат, который гидролизуют и окисляют до **IX**, т. кип. 90—93°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4625. Взаимодействие кетонов с HCN осуществляют в 96%-ном спирте в присутствии 2% по объему 2%-ного спирт. р-ра $(н\text{-}C_3H_7)_3N$ (25 ± 0,2°, 24—30 час.). По окончании термостатирования прибавляют 0,1 н. водн. р-р $AgNO_3$, содержащий 0,5% HNO_3 и оттитровывают избыток с помощью KSCN. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 43187. Н. Волькенау

50186. Соединения типа альфа- и бета-продина. Изучение конфигурации. Беккетт, Кейси, Керк, Уокер (Alpha- and beta-prodine type compounds: configurational studies. Beckett A. H., Casy A. F., Kirk G., Walker J.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 12, 939—948. Discuss., 948—949 (англ.)

Присоединение C_6H_5Li (**I**), *o*-$CH_3OC_6H_4Li$ (**II**), *o*-(**III**), *м*-(**IV**) и *n*-$CH_3C_6H_4Li$ (**V**) к 1,3-диметилпиперидону-4 (**VI**) приводит к смесям стереоизомерных 1,3-диметил-4-арилпиперидолов-4, в которых всегда преобладает один из изомеров (А). ИК-спектры всех А аналогичны. Исходя из предположения, что при р-циях присоединения к CO-группе присоединяющийся реагент должен атаковать молекулы преимущественно с менее затрудненной стороны, авторы считают, что во всех А CH_3- и соседняя с ней арильная группа *транс*-ориентированы, причем относительное кол-во А возрастает с объемом последней. Рассматривая на основании этого принципа р-цию присоединения к CO-группе 2-аллилциклогексанонов, авторы приходят к выводу, что относительное кол-во *цис*-2-алкилциклогексанолов в продуктах р-ции должно возрастать с объемом алкильного заместителя. При восстановлении 4-алкилциклогексанонов относительное кол-во *цис*-изомера должно быть меньше, чем в случае 2-замещ. кетонов. 15 *г* **VI** и эфирный р-р **I** (из 3,05 *г* Li и 34 *г* C_6H_5Br) дают (20°, 2 часа) 21 *г* смеси спиртов, из 12 *г* которой после этерификации [20 *г* $(C_2H_5CO)_2O$, 20 *мл* пиридина, кипячение 4 часа] и обработки HCl (газ) в среде эфира получают хлоргидрат (ХГ) 1,3-диметил-4-фенил-4-пропионоксипиперидина (продин) в виде двух изомеров: α-продина, выход 7,6 *г*, т. пл. 218—220° (из эф.-сп.), и β-продина, выход 2,6 *г*, т. пл. 181—185° (из ацетона). Омылением последних получают α-1,3-диметил-4-фенилпиперидинол-4 (α-**VII**), т. пл. 101—102° (из гексана), и β-**VII**, т. пл. 118—119° (из гексана). Р-цией 6,35 *г* **VI** с **II** в эфире синтезируют 7,18 *г* 1,3-диметил-4-*o*-метоксифенил-4-оксипиперидина, т. пл. 111,5° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 112—113° (из петр. эф.). 5,08 *г* **VI** и эфирный р-р **III** дают 6,5 *г* 1,3-диметил-4-*o*-толил-4-оксипиперидина (**VIII**), т. пл. 86—87° (из гексана); ХГ ацетата **VIII**, т. пл. 222—223° (из эф.-сп.); ХГ пропионата **VIII**, т. пл. 198—199°. Из 12,7 *г* **VI** и эфирного р-ра **IV** получают 1,3-диметил-4-*м*-толил-4-оксипиперидин в виде двух изомеров: А) выход 10,58 *г*, т. пл. 88,5—89,5°; ХГ ацетата, т. пл. 238,5°; ХГ пропионата, т. пл. 233°, и Б) выход 1,28 *г*, т. пл. 114—115°. Из 5,08 *г* **VI**

и эфирного р-ра V синтезируют 1,3-диметил-4-*n*-толил-4-оксипиперидин в виде двух изомеров: А) выход 4,27 *г*, т. пл. 135—136°; ХГ ацетата, т. пл. 218—219°; ХГ пропионата, т. пл. 221—222°, и Б) с т. пл. 103—104°.

Л. Бергельсон

50187. **Молекулярное вращение углеводов и их строение. I. Абсолютная конфигурация γ-лактонов.** **Ямана** (Molecular rotations of glucides in relation to their structures. I. The absolute configuration of γ-lactones. Y a m a n a S h u k i c h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 203—207 (англ.)

Рассмотрен вопрос об абс. конфигурациях лактонов D-эритроновой к-ты (D-I), D-треоновой к-ты (D-II) и L-II. Использована теория поляризуемости Кирквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1937, 5, 479), согласно которой исследуемая молекула мысленно разделяется на составляющие группы, причем мол. вращение в-ва слагается из частных вращений, вызванных динамич эффектом взаимодействия отдельных групп: $[M]^{20}D$ (выч.) $= \Sigma[\mu]^{20}D$ (выч.). Для исследуемых в-в составляющие группы (исходя из перспективных ф-л Хаворта): D-I [CO, $(OH)^{2\alpha}$, $(OH)^{3\alpha}$, лактонный цикл (ЛЦ)], $[M]^{20}D$ (найд.) —86,5°; D-II [CO, $(OH)^{2\beta}$, $(OH)^{3\alpha}$, ЛЦ], $[M]^{20}D$ (найд.) —36,6°; L-II [CO, $(OH)^{2\alpha}$, $(OH)^{3\beta}$, ЛЦ], $[M]^{20}D$ (найд.) +36,6° [2 α и т. д. отражают положение и ориентацию OH-групп; $[M]^{20}D$ (найд.) — экспериментально определенное мол. вращение в-ва]. По ф-лам теории Кирквуда вычислены частные вращения, вызванные взаимодействием отдельных групп друг с другом $[\mu]^{20}D$ (выч.) $\cdot[3/n^2 + 2]$ (n — показатель преломления р-ра или жидкого исследуемого в-ва). Если теория и все приближения верны, то $[M]^{20}D$ (выч.) $= [M]^{20}D$ (найд.). В действительности в силу приближенности теории $[M]^{20}D$ (найд.) $= \varkappa[M]^{20}D$ (выч.), где $\varkappa$ — коэф. пропорциональности, всегда положителен, так как знаки вращения совпадают. При перемене ориентации одной из групп в молекуле $[M]^{20}D$ (найд.) и $[M]^{20}D$ (выч.) изменяются на $\Delta[M]^{20}D$ (найд.) и $\Delta[M]^{20}D$ (выч.) соответственно. Автор исходит из того, что если при такой перемене $\Delta[M]^{20}D$ (выч.) и (найд.) будут иметь одинаковый знак вращения (иначе говоря, $\varkappa$ будет положительно), модель молекулы, по которой производился расчет, отражает абс. конфигурацию в-ва. Такой расчет проделан с помощью вычисленных частных вращений для превращения D-I в D-II (замена 2α OH на 2β OH): $\Delta[M]^{20}D$ (выч.) $= \Sigma\Delta[\mu]^{20}D$ (выч.) $= \{[(21-4,4) + (2\beta)\cdot ЛЦ] - [-21 + (2\alpha)\cdot ЛЦ]\}\cdot(n^2 + 2)/3 = [37,6 + (2\beta)\cdot ЛЦ - (2\alpha)\cdot ЛЦ]\cdot(n^2 + 2)/3$; $[M]^{20}D$ (найд.) $= -36,6 - (-86,5) = 49,9°$; $49,9 = \varkappa[37,6 + (2\beta)\cdot ЛЦ - (2\alpha)\cdot ЛЦ]\cdot(n^2 + 2)/3$. Из этих данных узнать знак $\varkappa$ нельзя, так как частное вращение, обусловленное взаимодействием ЛЦ с OH-группами рассчитать не удается. Чтобы обойти это затруднение, такой же расчет проделан для перехода от D-I к L-II (замена 3α OH на 3β OH): $[M]^{20}D$ (найд.) $= 36,6 - (-86,5) = 123,1°$; $123,1 = \varkappa[14,2 + (3\beta)\cdot ЛЦ - (3\alpha)\cdot ЛЦ]\cdot(n^2 + 2)/3$. По соображениям симметрии γ-ЛЦ: $(2\alpha)\cdot ЛЦ = (3\beta)\cdot ЛЦ$ и $(2\beta)\cdot ЛЦ = (3\alpha)\cdot ЛЦ$, из четырех вышеприведенных ур-ний вытекает: $\varkappa = 10,02/n^2 + 2$, где n^2 всегда положительно и, следовательно $\varkappa > 0$. Отсюда следует, что ф-лы Хаворта правильно отражают абс. конфигурации исследуемых лактонов и что условное отнесение конфигураций, сделанное Фишером, верно (Wohl, Freudenberg, Ber., 1923, 56, 309).

Н. Волькенау

50188. **Молекулярное вращение углеводов и их строение. II. Конформация и абсолютная конфигурация альдопираноз. Физический смысл изоротационного правила Гудзона.** **Ямана** (Molecular rotations of glucides in relation to their structures. II. The conformation and the absolute configuration of aldopyranoses. Physical meaning of Hudson's isorotation rule. Y a m a n a S h u k i c h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, **№ 3**, 207—210 (англ.)

Исходя из теории поляризуемости Кирквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1937, 5, 479), рассмотрен вопрос об абс. конфигурациях α-D-галактозы (α-D-I), β-D-I, α-D-глюкозы (α-D-II), β-D-II, α-D-маннозы (α-D-III) и β-D-III, о конформации альдопиранозного цикла (АЦ) и о физ. смысле изоротационного правила (ИП) Гудзона (Hudson C. S. J. Amer. Chem. Soc., 1909, 31, 66). Теория Кирквуда применена так же, как в сообщении I (см. пред. реф.). В качестве мол. модели исследуемых в-в использованы: а) кресловидная модель Ривеса (Reeves R. E., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1499), так называемая C1 конформация; б) плоский цикл Кокса с пятью C-атомами в одной плоскости и O-атомом над ними. Молекулы исследуемых в-в мысленно разделены на следующие составляющие группы: α-D-I [$(OH)^{1\alpha}$, $(OH)^{2\alpha}$, $(OH)^{3\beta}$, $(OH)^{4\beta}$, $(CH_2OH)^{5\beta}$, АЦ], $[M]^{20}D$ (найд.) (в воде, как и все следующие), 261°; β-D-I [$(OH)^{1\beta}$, остальное, как в α-D-I], 97,6°; α-D-II [$(OH)^{1\alpha}$, $(OH)^{2\alpha}$, $(OH)^{3\beta}$, $(OH)^{4\beta}$, $(CH_2OH)^{5\beta}$, АЦ], 198,2°; β-D-II [$(OH)^{1\beta}$, остальное, как в α-D-II], 34,7°; α-D-III [$(OH)^{1\alpha}$, $(OH)^{2\beta}$, $(OH)^{3\alpha}$, $(OH)^{4\alpha}$, $(CH_2OH)^{5\beta}$, АЦ], 53,8°; β-D-III [$(OH)^{1\beta}$, остальное, как в α-D-III], —29,3° (1α и т. д. обозначает положение и ориентацию OH-групп; $[M]_D^{20}$ (найд.) — экспериментально определенное мол. вращение в-в). С помощью ф-л теории Кирквуда, исходя из C1 конформации АЦ, вычислены частные мол. вращения, вызванные динамич. эффектом взаимодействия отдельных групп друг с другом: $[\mu]^{20}D$ (выч.) $\cdot(3/n^2 + 2)$, где n — показатель преломления водн. р-ра, одинаковый для всех исследуемых в-в. $[M]^{20}D$ (найд.) $= \varkappa[M]^{20}D$ (выч.) $= \varkappa\Sigma[\mu]^{20}D$ (выч.). Далее рассчитано для перехода от β-D-I к α-D-I изменение мол. вращения $\Delta[M]^{20}D$ (выч.) $= \Sigma\Delta[\mu]^{20}D$ (выч.) $= \{[6,5 + 1,7 + (1\alpha)\cdot(CH_2OH)^{5\beta} + (1\alpha)\quad АЦ] - [-6,5 + (1\beta)\cdot(CH_2OH)^{5\beta} + (1\beta)\quad АЦ]\}\cdot(n^2 + 2)/3 = (14,7 + L)\cdot(n^2 + 2)/3$, $L = (1\alpha)\times(CH_2OH)^{5\beta} - (1\beta)(CH_2OH)^{5\beta} + (1\alpha)АЦ - (1\beta)АЦ$. Частные вращения для АЦ и $(CH_2OH)^{5\beta}$ вычислить нельзя. $\Delta[M]^{20}D$ (найд.) $= 261,0-97,6 = 163,4°$; $163,4 = \varkappa(14,7 + L)\cdot(n^2 + 2)/3$ (1) ($\varkappa$ — коэф. пропорциональности). Левая и правая стороны ур-ния (1) показывают вычисленные и найденные значения аномерной разности (АР) для D-I (разность вращения α- и β-форм). Тем же методом произведены расчеты подобных переходов для D-II $163,5 = \varkappa(14,7 + L)\cdot(n^2 + 2)/3$ (2) и для D-III $83,1 = \varkappa(-4,8 + L)\cdot(n^2 + 2)/3$ (3). Примерное равенство левых частей ур-ний (1) и (2) составляет ИП. Равенство правых частей объясняет физ. смысл ИП. Ур-ние (3) отличается от (1) и (2), т. е. отличны АР D-III от АР D-I и D-II, что соответствует действительности. Ур-ние (2) минус ур-ние (3) дает $\varkappa = 12,37/n^2 + 2$, т. е. $k > 0$, так как n^2 всегда положительно. Из этого следует (см. пред. реф.), что фишеровское условное отнесение конфигураций (Wohl, Freudenberg K., Ber., 1923, 56, 309) и выведенная из него модель Ривеса правильно отражают абс. конфигурации альдопираноз. Такой же расчет проделан, исходя из модели Кокса (приведена таблица вычисленных для этой модели частных мол. вращений), причем получены следующие ур-ния: для D-I $163,4 = \varkappa'(9 + L')\cdot(n^2 + 2)/3$ (4); для D-II $163,5 = \varkappa'(11,8 + L')\cdot(n^2 + 2)/3$ (5); для D-III $83,1 = \varkappa'(-5,2 + L')\cdot(n^2 + 2)/3$ (6), откуда $\varkappa' = 14,9/n^2 + 2$, т. е. $\varkappa > 0$, т. е. конфигурации Фишера подтверждаются и с применением модели Кокса. Но правые стороны ур-ний

(4) и (5) не совпадают и правило Гудзона в этом случае нельзя объяснить. Сделан вывод, что C1 конформация вероятнее, чем модель Кокса. Н. Волькенау

50189. Гидролиз диэтиловых эфиров метоксифталатов. Беркхард, Бернетт (Hydrolysis of diethyl methoxyphthalates. Burkhard Charles A., Burnett Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 341—343 (англ.)

С целью определения влияния положения метоксигруппы на скорость гидролиза изучены омыление спирт. р-ром NaOH (85%-ный спирт) при 25° и катализированный спирт. р-ром *п*-толуолсульфокислоты (85%-ный спирт) гидролиз при 100° диэтиловых эфиров 1,2-, 1,3- и 1,4-фталевых к-т (**I**, **II** и **III**), 2-, 4- и 5-метоксипроизводных **II** (**IV**, **V** и **VI**), метоксипроизводного **III** (**VII**) и этиловых эфиров бензойной и анисовой к-т (**VIII** и **IX**). В случае омыления константы скорости р-ции второго порядка k_1 и k_2 (раздельно для каждой группы $COOC_2H_5$) можно определить только для **IV** и **VI**, причем отношение k_1/k_2 равно соответственно 5 и 12, что свидетельствует о наличии взаимного влияния групп $COOC_2H_5$. Это влияние меньше у **IV**, так как для него k_1/k_2 ближе к теоретич. значению 2 при отсутствии взаимодействия. $COOC_2H_5$-группа ускоряет р-цию в большей степени, чем кислотная группа. По скорости р-ции эфиры располагаются в порядке **II** > **IV** > **V** и **VIII** > **IX**, что говорит о замедляющем влиянии CH_3O-группы, находящейся в орто- и особенно в пара-положении к группе $COOC_2H_5$. **VI** реагирует скорее **II**, следовательно, CH_3O в мета-положении ускоряет р-цию. **III** реагирует лишь немного скорее **VII**. При кислотном гидролизе р-ция протекает по первому порядку, т. е. при отсутствии взаимодействия $COOC_2H_5$-группы, и доходит до равновесия при 14—20,5% превращения. Константы скорости убывают в рядах **II** > **V** > **IV**, **VIII** > **IX**, **VI** > **II**, **VII** > **III**, что в общем подтверждает сделанные выводы о влиянии положения групп CH_3O. Эфиры, не имеющие CH_3O-групп, реагируют в порядке **I** > **II** > **III** при омылении и **III** > **II** > **I** при кислотном гидролизе. А. Дулов

50190. Скорости сольволиза хлористых *м*-алкилбензгидрилов. Берлинер, Чжэнь (Rates of solvolysis of *m*-alkylbenzhydryl chlorides. Berliner Ernst, Chen Mabel M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 343—347 (англ.)

Сольволиз хлористых *м*-алкилбензгидрилов для ряда с алкилами, равными CH_3 (**I**), C_2H_5 (**II**), $(CH_3)_2CH$ (**III**) и $(CH_3)_3C$ (**IV**) в 80 об.%-ном водн. ацетоне при 0, 15 и 25°, протекает со скоростями **I** > **II** > **III** < **IV**. Хлористый бензгидрил (**VII**) реагирует медленнее, чем **I**—**IV**. Энергия активации р-ций равна 21 *ккал/моль*. Обнаруженный порядок скоростей совпадает с отмеченным ранее **VII** < **I** > **IV** и с порядком, найденным для аналогичной серии пара-производных и для *м*-алкилфенилдиметилхлорметанов, что позволяет предположить в изученной р-ции, по аналогии с указанными случаями, существование сверхсопряжения (СС) между реакционным центром и мета-заместителем. СС может осуществляться либо путем непосредственного мета-взаимодействия, либо, более вероятно, через сопряжение с орто-положением и индуктивной передачей от него влияния к реакционному центру. Полученные данные подтверждают, что в случае мета-йодирования *п*-алкилфенолов и *п*-алкиламинов возрастание ускоряющего действия алкилов в порядке увеличения их индуктивного эффекта (т. е. разветвления) проявляется вследствие недостаточно сильных для образования СС электроноакцепторных свойств йода. Изменение этого порядка в других р-циях нельзя удовлетворительно объяснить, исходя не из эффекта СС, а, напр., из стерич. препятствий со стороны алкилов в процессе сольватации. А. Дулов

50191. Изучение кинетики гидролиза некоторых фенолглюкозидов. Степаненко Б. Н., Крюкова Г. К., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 11—17

Изучена кинетика гидролиза β-D-фенолглюкозида ($k = 1{,}24 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$) и β-D-гидрохинонглюкозида ($k = 2{,}33 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$) 1 н. HCl при 60°. Увеличение скорости гидролиза при введении фенольного гидроксила в основном объясняется влиянием OH-группы на прочность глюкозидной связи. М. В.

50192. Аномальная этерификация *цис-dl*-2-диметиламиноциклогексанола. Френч, Олфорд, Фрисс (An anomalous esterification of *cis-dl*-2-dimethylaminocyclohexanol. French P. A., Alford W. C., Friess S. L.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 24—25 (англ.)

Пространственно затрудненная HO-группа *цис-dl*-2-диметиламиноциклогексанола (**I**) трудно этерифицируется хлорангидридами ароматич. к-т среднего объема. При этерификации **I** действием $C_6H_5CH(OCOCH_3)$-COCl (**II**) малый выход соответствующего сложного эфира (**III**) объясняется побочным образованием (**IV**) (после обработки HCl), так как при *цис*-расположении заместителей в **III** пространственные условия способствуют отщеплению CH_3OCO-группы. Р-ция отщепления включает нуклеофильную атаку $N(CH_3)_2$-группы по атому $C_{(AcO)}$, отщепление иона CH_3OCO^- с образованием переходного четвертичного циклич. соединения (**V**) и восстановительное расщепление **V** до **IV** под действием избытка **I**. Образование **IV** подтверждено синтезом **IV** из **I** и фенилацетилхлорида. 0,047 моля **II** и 0,047 моля твердого **I** в 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляют в 50 *мл* толуола, смесь нагревают при 105° 50 час., охлажд. р-р насыщают HCl, масло отделяют, из р-ра выделяют **IV**, выход 7,1%, т. пл. 152,5—153,5° (из $CHCl_3$ + эф.). И. Цветкова

50193. Исследование промежуточного комплекса между ароматическим кольцом и катионом, участвующим в реакции электрофильного замещения в ароматическое ядро. Ола (Az elektrofil aromás szubsztituciós reakciók kation reaktánsai és az aromás gyürü között végbemenö reakcióaktus közbensö komplexének vizsgálata. Oláh György), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 2, 113—131 (венг.)

При взаимодействии ароматич. соединений общей ф-лы ArH с RF и BF_3 при пониженной т-ре выделены окрашенные устойчивые при этой т-ре комплексы (К) состава $ArH \cdot RF \cdot BF_3$, обладающие четкой т-рой плавления и сравнительно хорошей электропроводностью (ϰ), являющиеся σ-комплексами (σ-К) строения (**I**—**XVII**). В-ва эти с одним C-атомом sp^3-гибридизации и электронной системой пентадиенильного катиона представляют собой промежуточные К, образующиеся в ходе электрофильного замещения в ароматич. ядро в результате взаимодействия ароматич. кольца с атакующим катионом. Строение **I** подтверждено его получением взаимодействием 3 (или 6?)-фтор-1-метилциклогексадиена-1,4 (**XVIII**) с BF_3. При осторожном термич. разложении К получают с хорошими выходами соответствующие моно-R-замещ. производные (представляющие собой в случае К, полученных из толуола, смесь орто- и пара-изомеров), содержащие небольшие кол-ва ди-R-производных. Из **V**—**VIII** соответствующие монодейтеропроизводные образуются с выходами ~50%. Факт выделения К

и их свойства указывают, что промежуточными К, определяющими скорость р-ций электрофильного заме-

I R = R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = CH_3 (или R = R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CH_3); **II** R = R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = CH_3; **III** R = R² = H, R¹ = R³ = R⁴ = CH_3; **IV** R = H, R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH_3; **V** R = D, R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = CH_3 (или R = D, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CH_3), **VI** R = D, R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = CH_3; **VII** R = D, R² = H, R¹ = R³ = R⁴ = CH_3; **VIII** R = D, R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH_3; **IX** R = C_2H_5, R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = CH_3 (или R = C_2H_5, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CH_3); **X** R = C_2H_5, R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = CH_3; **XI** R = C_2H_5, R² = H, R¹ = R³ = R⁴ = CH_3; **XII** R = CHO, R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = CH_3 (или R = CHO, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CH_3); **XIII** R = CHO, R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = CH_3; **XIV** R = CHO, R² = H, R¹ = R³ = R⁴ = CH_3; **XV** R = CHO, R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH_3; **XVI** R = C_2H_5CO, R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = CH_3 (или R = C_2H_5CO, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CH_3); **XVII** R = NO_2, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = CF_3

щения в ароматич. ядро, являются не π-К, а σ-К типа I—XVII. Перечисляются в указанном порядке К, т. пл. в °С и $\varkappa \cdot 10^2$ (*ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) расплава К, измеренная при т-ре плавления: **I**, —65, 0,8; **II**, —55°, 2,0; **III**, —15, 1,6; **IV**, —10, 0,6; **IX**, —80, 0,2; **X**, —75, 0,1; **XI**, —15, 0,2; **XII**, —70, 0,3; **XIII**, —52, 0,5; **XIV**, —16, 0,7; **XV**, —10, 0,7; **XVI**, —2, 0,2; **XVII**, —50 (разл.). —. Свойства дейтерированных К **V—VIII** практически совпадают соответственно с свойствами **I—IV**. Общий способ получения К **I—XVI** состоит в пропускании BF_3 через р-р RF в ArH при т-рах между —25° и —80°. При добавлении (—80°) к полученному при пониженной т-ре $C_2H_5F \cdot BF_3$ ($\varkappa$ $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) эквимолекулярного кол-ва толуола получают **IX**. Аналогично получают **XII** взаимодействием $[HCO]^+BF_4^-$ (см. РЖХим. 1957, 77160) ($\varkappa$ $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) с толуолом. К 0,1 моля NO_2F добавляют (—80°) 0,1 моля $CF_3C_6H_5$, затем при —120° 0,2 *г* BF_3, перемешивают и доводят до —100°, получают **XVII**. $[NO_2]^+BF_4^-$ не реагирует с $CF_3C_6H_5$ даже при +100°. К 1 *л* жидкого NH_3 при —80° добавляют последовательно 46 *г* Na, смесь 92 *г* толуола и 64 *г* CH_3OH, 20 *г* CH_3OH, 18,5 *г* Na и 36 *г* CH_3OH, перемешивают 2 часа, выдерживают ~12 час., выпаривают NH_3, разлагают водой, выход метилциклогексадиена (**XIX**) 52,5%, т. кип. 114,5—115°. К р-ру 19,2 *г* **XIX** в 200 *мл* CCl_4 добавляют (1 час, перемешивание, 10°) 37,4 *г* N-бромсукцинимида, перемешивают 4 часа, выдерживают ~12 час. при 0°, выход 3-(или 6?) бром-1-метилциклогексадиена-1,4 (**XX**) 55,2%, $n^{20}D$ 1,5678, разлагается при 40°/0,01 *мм*. К р-ру 17,3 *г* **XX** в 20 *мл* CH_3CN добавляют при перемешивании р-р 14 *г* AgF в 50 *мл* CH_3CN, перемешивают 6 час., выдерживают 12 час., фильтруют, упаривают, промывают водой со льдом, выпаривают остатки р-рителя (0,05 *мм*, 12 час.), выход **XVIII** 46,6%, $n^{20}D$ 1,4975. 5,5 *г* **XVIII** насыщают BF_3 от —50 до —65°, измеренное значение $\varkappa$ реакционной массы (—65°) $1{,}10^{-2}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$; при термич. разложении выход толуола 24%. Л. Влэдуц

50194. **Новые реакции солей тропилия. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 12, 1501—1502

Показано, что соли тропилия легко алкилируют соединения с подвижным водородом: эфиры β-кетокислот, β-дикетоны, β-дикарбоновые к-ты и их производные, алифатич. альдегиды, алифатич. жирноароматич. кетоны, фенолы и нафтолы. Окись тропилия, в отличие от обычных простых эфиров, в мягких условиях алкилирует эфиры β-кетокислот, β-дикетоны и β-дикарбоновые к-ты. Соли тропилия легко присоединяются к соединениям с активированными кратными связями — к виниловым эфирам, циклопентадиену, фенилацетилену и др. И. Ахрем

50195. **Участие соседних групп в реакциях присоединения. V. Бензамидогруппа в 3-бензамидопропене. Гудман, Уинстейн** (Neighboring groups in addition. V. The benzamido group in 3-benzamidopropene. Goodman Leon, Winstein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4788—4792 (англ.)

Соседняя бензамидогруппа участвует в процессе присоединения брома к ненасыщ. амидам. Главными продуктами присоединения брома к 3-бензамидопропену (I) и 3-*n*-метоксибензамидопропену (II) в р-ре $CHCl_3$, CH_3OH или CH_3COOH являются оксазолинийбромиды (**III** и **IV**): $RC_6H_4CONHCH_2CH{=}CH_2$ **I, II** $\xrightarrow{Br_2}$ $RC_6H_4\overline{C{=}NCH_2CH(CH_2Br)O}$ **III, IV**. Конкурирующими направлениями р-ции являются присоединение брома с образованием дибромида, а также участие р-рителя, которое зависит от его нуклеофильности. По этой причине участие CH_3OH гораздо больше, чем участие CH_3COOH. Образование дибромида может быть значительно уменьшено при использовании N-бромсукцинимида (**V**), образующего в процессе р-ции весьма низкие конц-ии Br^+. **I** (0,016 моля), **V** (0,016 моля) и 26 *мл* лед. CH_3COOH перемешивается 3 часа при ~ 25°. CH_3COOH отгоняется в вакууме; обработкой пикриновой к-той в эфире получают пикрат **III**, выход 86,4%, т. пл. 167—170°. Аналогичным образом из **II** получен **IV** (остаток экстрагировался кипящим лигроином), при охлаждении выход 96%, т. пл. 86,5—89° (из лигр.); пикрат, т. пл. 157—169°. **I** и **II** приготовлены из аллиламина и соответствующего галоидного ацила в водн. р-ре NaOH; **I**, т. пл. 22,5°, т. кип. 125—128,5°/1 *мм*; **II**, т. пл. 43—44,2° (из смеси лигр.-бзл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15214. Р. Кудрявцев

50196. **Стереохимия сопряженных реакций присоединения. Исследование присоединения аминов к (2-нитропропенил)-бензолу. Саутуик, Андерсон** (The stereochemistry of conjugate additions. A study of the addition of amines to (2-nitropropenyl)-benzene. Southwick Philip L., Anderson John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6222—6229 (англ.)

(2-нитропропенил)-бензол (I) присоединяет морфолин (II), пиперидин (III) и пирролидин (IV) с образованием 1-морфолино-(V), 1-пиперидино-(VI) и 1-пирролидино-2-нитро-1-фенилпропана (VII) в виде смесей диастереоизомеров. При проведении р-ции I с эквимолекулярными кол-вами **II—IV** в петр. эфире образуются преимущественно *эритро*-изомеры; при применении избытка **II—IV** или при проведении р-ции в спирте получают в основном *трео*-формы. I присоединяет $(CH_3)_2NH$ в спирте с образованием *трео*-1-диметиламино-2-нитро-1-фенилпропана (VIII), присоединение к I циклогексиламина (IX) и $C_6H_5CH_2NH_2$ (приводит соответственно к 1-циклогексиламино-(X) и 1-бензиламино-2-нитро-1-фенилпропану (XI) неустановленной конфигурации. При перекристаллизации из спирта *эритро*-формы вышеуказанных нитроаминов переходят в *трео*-изомеры. В конц. водн. HCl *трео*- и *эритро*-формы устойчивы; поэтому восстановление **V—VIII** посредством $SnCl_2$-HCl не сопровождается изменением конфигурации и приводит к соответствующим диаминам. При гидрировании над скелетным Ni в спирте или над PtO_2 в лед. CH_3COOH *трео*-формы **V—VIII** сохраняют свою конфигурацию, тогда как *эритро*-изомеры частично изомеризуются. *Трео*-диамины, полученные восстановлением *трео*-формы **V—VIII**, дают с HNO_2 гидратроповый альдегид (**XII**), превращающийся в условиях р-ции частично в ацетофенон (**XIII**); *эритро*-диамины в тех же условиях образуют пропиофенон (**XIV**). Таким образом, *трео*-диамины дезами-

нируются с миграцией C_6H_5-группы, тогда как в случае *эритро*-изомеров мигрирует Н-атом. Авторы объясняют различное поведение *трео*- и *эритро*-диаминов тем, что при миграции C_6H_5-группы заместители CH_3 и R_2N трансоидны в переходном состоянии *трео*-изомеров (XV) и скошены в переходном состоянии *эритро*-форм (XVI). Поэтому *эритро*-форма дезаминируется с миграцией Н-атома через термодинамич. более выгодное переходное состояние (XVII), в котором CH_3- и R_2N-группы трансоидны. Авторы предполагают, что образование V—VIII проходит через промежуточные аци-нитросоединения, которые существуют в внутрикомплексной форме (XVIII). Ионы H_3O^+ должны атаковать аци-нитросоединения типа **XVIII** преимущественно с менее затрудненной стороны; поэтому **XVIII** должны переходить в *эритро*-изомеры, которые лишь затем частично изомеризуются в более устойчивую *трео*-форму. К р-ру 65,2 *г* **I** в 250 *мл* C_6H_6-петр. эфира (1 : 2) добавляют при охлаждении 34,8 *г* **II**, выпадает **V**, выход 95%, в виде смеси диастереоизомеров, которую фракционированной кристаллизацией из C_6H_6-петр. эфира (1 : 2) разделяют на *эритро*-**V**, выход 25%,

XV XVI XVII XVIII

т. пл. 84—85°, и *трео*-V, выход 23%, т. пл. 141,5—143,5°. Аналогично, но в отсутствие C_6H_6, из 69 *г* **I** и 34 *г* **III** получают 23 *г* *эритро*-VI, т. пл. 72—73,5°, и 26 *г* *трео*-**VI**, т. пл. 95—96°; из 62 *г* **I** и 27 *г* **IV** получают 7 *г* *эритро*-VII, т. пл. 38—39°; хлоргидрат, т. пл. 115—116°, и 33 *г* *трео*-VII, т. пл. 85—87°. При проведении р-ции **I** с 2 молями **IV** в эфире образуется пирролидиниевая соль ацинитроформы **VII (VIIa)**, выход 62%, т. пл. 71—73° (из эф.); разлагается при стоянии на воздухе. **VIIa** получают также при добавлении 1 *экв* **IV** к эфирному р-ру *трео*-VII или *эритро*-VII. Р-р 22,5 *г* $(CH_3)_2NH$ в 75 *мл* абс. спирта добавляют к 82,5 *г* **I** в 200 *мл* C_6H_6-петр. эфира (1 : 1), выпадает **VIII**, выход 45%, т. пл. 110,5—112,5° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1). К р-ру 33 *г* **I** в 150 *мл* эфира добавляют 20 *г* **IX**, при пропускании HCl (газа) выпадает хлоргидрат **X**, выход 50%, т. пл. 132—135° (из абс. сп.-эф.); свободное основание, т. пл. 62—64° (из петр. эф.). В тех же условиях из 21,4 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ и 33 *г* **I** получают хлоргидрат **XI**, выход 58%, т. пл. 135—136° (из абс. сп.-эф.). 0,09 моля *эритро*-**V** в 75 *мл* конц. HCl добавляют при 50—60° к 68,5 *г* $SnCl_2$ в 75 *мл* конц. HCl, нагревают 1 час при 50—60°, выливают в воду, нейтрализуют NaOH, извлекают эфиром *эритро*-1-морфолино-2-амино-1-фенилпропан (*эритро*-XIX), выход 61,3%, т. кип. 150—153°/4 *мм*; производное фенилтиомочевины (ФТМ) (получают нагреванием *эритро*-XIX с фенилизоцианатом), т. пл. 177—179° (из сп.); сульфат, т. пл. 184—185° (моногидрат); тозилат, т. пл. 153—154° (моногидрат). В тех же условиях из *трео*-V получают *трео*-XIX, выход 66%, т. кип. 150—155°/4 *мм*, т. пл. 84—85° (из петр. эф.); ФТМ, т. пл. 184—185° (из сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 166—167° (из сп.); из *эритро*-VI получают *эритро*-1-пиперидино-2-амино-1-фенилпропан (*эритро*-XX), выход 64%, т. кип. 140—142°/4 *мм*; ФТМ, т. пл. 180—182° (из сп.); сульфат (моногидрат), т. пл. 217—219° (из абс. сп.); тозилат (моногидрат), т. пл. 212—213°; из *трео*-VI образуется *трео*-XX, выход 68,5%, т. кип. 141—143°/4 *мм*, т. пл. 51—52° (из гексана); ФТМ, т. пл. 178—179° (из сп.); из *эритро*-VII получают *эритро*-1-пирролидино-2-амино-1-фенилпропан (*эритро*-XXI), выход 52%, т. кип. 105—107°/1 *мм*; ФТМ, т. пл. 145—146° (из сп.); тозилат, т. пл. 220—222°; из *трео*-VII получают *трео*-XXI, выход 50%, т. кип. 130—134°/4 *мм*; ФТМ, т. пл. 145—146,5° (из сп.); тозилат, т. пл. 195—196° (из абс. сп.); из **VIII** образуется *трео*-1-диметиламино-2-амино-1-фенилпропан, выход 82%, т. кип. 80—83°/2 *мм*; ФТМ, т. пл. 166—167° (из сп.); сульфат (моногидрат), т. пл. 190—192° (из абс. сп.); тозилат (моногидрат), т. пл. 155—156° (из абс. сп.); из **X** получают 1-циклогексиламино-2-амино-1-фенилпропан, выход 53%, т. кип. 125—130°/3 *мм*; ФТМ, т. пл. 173—175° (из сп.); тозилат, т. пл. 257—258° (из абс. сп.); **XI** дает 1-бензиламино-2-амино-1-фенилпропан, выход 56%, т. кип. 162—165°/4 *мм*; ФТМ, т. пл. 165—166° (из сп.); тозилат (моногидрат), т. пл. 197—198° (из абс. сп.). При восстановлении со скелетным Ni в абс. спирте (3 *ат*) 0,08 моля *трео*-**V** дают *трео*-XIX с выходом 62%, а 0,08 моля *трео*-**VI** образуют *трео*-XX с выходом 51%. 15 *г* *трео*-V восстанавливают с $LiAlH_4$ (6 *г*) в эфире до смеси диастереоизомерных **XIX**, выход 75%, т. кип. 150—159°/4 *мм*; из которой выделяют *трео*-XIX (2 *г* из 5 *г* смеси) и *эритро*-XIX в виде ФТМ (выход 8%). Р-р 5 *г* *трео*-XIX в 20 *мл* 20%-ной HCl добавляют к 60 *мл* 10%-ного водн. NaOH. Полученный р-р Na-соли ацинитроформы **V** добавляют к 370 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды, выдерживают 24 часа, часть смеси (120 *мл*) нейтрализуют NaOH, экстракцией эфиром выделяют (через хлоргидрат, 0,4 *г*) *эритро*-V. Р-ции дезаминирования **XIX—XXI** проводят в солянокислом р-ре или в 50%-ной водн. CH_3COOH; **XII, XIII** и **XIV** выделяют в виде семикарбазонов. Л. Бергельсон

50197. Реакция между ангидридами α-N-карбоксиаминокислот и первичными и вторичными основаниями со стереохимической точки зрения. Баллард, Бамфорд (Stereochemical aspects of the reactions between α-N-carboxyamino-acid anhydrides and primary and secondary bases. Ballard D. G. H., Bamford C. H.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 355—360 (англ.)

Реакция ангидридов α-N-карбоксиаминокислот (I) с первичными и вторичными аминами в нитробензоле при 15° имеет второй порядок и протекает по схеме А. Общая скорость р-ции определяется по выделению

A) $+ NHR^2R^3 \rightleftharpoons \longrightarrow RCH(NHR^1)CONR^2R^3 + CO_2$

CO_2, зависит от объема заместителей R и особенно R^1 и R^2 при $R^3 = CH_2CON(CH_3)_2$. Если R^2 = H, CH_3, *изо*-C_3H_7, то при R = CH_3 и R^1 = H, k = 1,13, 0,48, 0,10; при R = H и $R^1 = CH_3$, k = 0,82, 0,57, $7{,}4 \cdot 10^{-4}$; при $R = R^1 = CH_3$, k = 0,45, 0,16, $2 \cdot 10^{-5}$; при R = H и R^1 = *изо*-C_3H_7 k = 0,83, 0,48, $< 10^{-7}$ (всюду *моль*$^{-1}$·*л*·*сек*$^{-1}$) соответственно. В случае ангидрида N-карбокси-L-пролина наличие второго кольца облегчает протекание р-ции и для R^2 = H, CH_3, *изо*-C_3H_7, k = 2,68, 2,00, 0,12 соответственно. Присоединение оснований по связи $C_{(2)}—O_{(1)}$ требует большой энергии активации и протекает при высокой т-ре, представляя собой р-цию обрыва цепи при полимеризации. Л. Романов

50198. Дегидратация *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанолов. Илил, Мак-Кой, Прайс (Dehydration of *cis*- and *trans*-2-phenylcyclohexanols. Eliel Ernest L., McCoy Joseph W., Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1533—1539 (англ.)

С помощью ИК- и УФ-спектров и масс-спектров (МС) исследованы продукты дегидратации (ПД) 85%-ной H_3PO_4 *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанолов (*цис*-I, *транс*-I) (Price C. C., Karabinos J. V., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1159; РЖХим, 1957, 11584) и продукты пиролиза *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексилметилсульфитов (*цис*-II, *транс*-II) (РЖХим, 1955, 18689). В результате дегидратации *транс*-I (кипячение 4 часа) образуется смесь ПД, выход 85—87%, т. кип. 105—

117°/12 *мм*, 109—121°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5493—1,5498. ПД гидрировали во всех случаях над скелетным Ni, 15—20° 140—150 *ат*, в продуктах гидрирования (ПГ) обнаружено 33,5% фенилциклогексана (**III**), образовавшегося из фенилциклогексеновой фракции, 62,6% бензилциклопентана (**IV**) — из бензальциклопентан-бензилциклопентеновой фракции, возникшей в результате р-ции сокращения цикла, и 3,9% 1,3-эндоэтилен-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**V**) (пик в МС при 129). Наличие **V** доказано также образованием фталевого ангидрида при окислении исходной смеси $KMnO_4$. В ПД, вероятно, имеется 3,4-бензобицикло-[3,3,0]-октан (пики в МС при 41 и 65). Сравнением ИК-спектра ПД со спектрами искусств. смесей показано, что циклопентановая фракция состоит из ~17% бензальциклопентана (**VI**), что подтверждается также образованием C_6H_5CHO при озонировании смеси, и ~46% смеси изомеров бензилциклопентена. С помощью УФ-спектров показано, что циклогексановая фракция состоит из 20% сопряженного 1-фенилциклогексена (**VII**) и 13% не сопряженных фенилциклогексенов. Сравнение результатов с данными, полученными ранее (РЖХим, 1957, 11584), показано, что в эти 13% входят 3- (**VIII**) и 4-фенилциклогексены и что бензилциклопентеновая фракция состоит из ~35% 1-бензилциклопентена (**IX**) и ~ 11% 3- и 4-бензилциклопентенов. Дегидратацией *цис*-**I** в тех же условиях получена смесь, выход 88—89%, т. кип. 115—130°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5637—1,5641. ПГ этой смеси (доказано с помощью МС) содержат 97,4% **III** и 2,6% **IV**. Таким образом, в случае *цис*-**I** сокращение цикла происходит в очень незначительной степени. Пиролизом *цис*-**II** получена смесь, выход 90%, т. кип. 115—130°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5583, содержащая 57% **VII** и 43% **VIII** (на основании УФ-спектра и $n^{20}D$). В ПГ этой смеси с помощью МС доказано 98,3% **III** и 1,7% **IV**. В продуктах пиролиза *транс*-**II** (выход 80%, т. кип. 116—132°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5550) после гидрирования обнаружено (МС) 78,6% **III** и 21,4% **IV**. На основании анализа полученных результатов и литературных данных по р-циям отщепления 2-фенилзамещ. циклогексильных производных р-ции подразделяются на четыре типа: а) стереоспецифич. *цис*-отщепление (пиролиз ацетатов, ксантатов, окисей третичных аминов, гидроокиси *транс*-2-фенилциклогексилтриметиламмония), в продуктах р-ции преобладает **VII**; б) стереоспецифич. *транс*-отщепление (кислотная дегидратация *цис*-**II**); в) не стереоспецифич. отщепление (пиролиз *цис*-**II**); г) р-ции, идущие с сокращением цикла (пиролиз *транс*-**II**, кислотная дегидратация *транс*-**I**, взаимодействие *транс*-2-фенилциклогексиламина с HNO_2). В случае (г) с возрастанием ионного характера переходного состояния растет выход продуктов р-ции сокращения цикла. Приведен механизм, объясняющий высокий выход **VIII** при пиролизе *цис*-**II**. *Цис*-**I** получают гидрированием (скелетный Ni) *о*-фенилфенола, т. пл. 40—42°. *Транс*-**I** получают кипячением 90 час. 417 *г* смеси *цис*- и *транс*-**I** с 167 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 2,7 *л* *изо*-C_3H_7OH и 9 *мл* ацетона, т. пл. 56—57°. Из *цис*- и *транс*-**I** получают соответственно *цис*-**II** (выход неочищ. 94%, $n^{20}D$ 1,5320) и *транс*-**II** (89%, т. пл. 46—48°) взаимодействием с CH_3SO_2Cl в пиридине. **VIII** получают р-цией Чугаева из *цис*-**I** или взаимодействием 3-бромциклогексена с C_6H_5MgBr, т. кип. 118—119°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,5449; **IX** получают или дегидратацией (щавелевой к-той или J_2) 1-бензилциклопентанола, или отщеплением HCl от 1-бензил-1-хлорциклопентана (**X**), т. кип. 108—109°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5363. 208 *г* **X** бромируют (в CCl_4, на свету) до α-(1-хлорциклопентил)-бензилбромида, который, не очищая, дегалоидируют с помощью 200 *г* Zn-пыли в 1 *л* спирта (8 час.) до **VI**, выход 65%, т. кип. 86°/1,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5752, т-ра кристаллизации —20°. **V** получают из C_6H_6 и циклопентен-1-карбоновой к-ты (Baker W., Leeds W. G., J. Chem. Soc., 1948, 974), т. кип. 108—108,5°/13,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5555. Приведены ИК-спектры **III**—**IX**. Н. Волькенау

50199. **Изучение спиртов с помощью меченых атомов. Часть III. Промежуточные продукты при пинаколиновой перегруппировке. Бантон, Хадуик, Ллуэллин, Поккер** (Tracer studies in alcohols. Part III. Intermediates in the pinacol-pinacone rearrangement. Bunton C. A., Hadwick T., Llewellyn D. R., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1958, Jan. 403—408 (англ.)

Показано, что скорость катализируемой к-тами пинаколиновой перегруппировки пропорциональна функции кислотности Хамметта (h_0). При проведении р-ции в воде, содержащей H_2O^{18}, пинаколин (**I**), не вошедший в р-цию, оказался частично обменявшим свой кислород на O^{18} из р-рителя. Сравнение относительных скоростей обмена и перегруппировки позволяет судить о судьбе промежуточного иона карбония $(CH_3)_2C(OH)$-$C^+(CH_3)_2$ (**II**). При низких конц-иях к-ты ~ 70% **II** взаимодействуют с водой, давая исходный **I**, обогащенный O^{18}. Это отношение уменьшается с увеличением кислотности. Часть II см. РЖХим, 1958, 21317. Р. Кудрявцев

50200. **Стереохимия аллильных перегруппировок. IX. Сольволиз кислого *транс*-α,γ-диметилаллилфталата в водном ацетоне. Горинг, Грейнер** (Stereochemistry of allylic rearrangements. IX. The solvolysis of *trans*-α,γ-dimethylallyl acid phthalate in aqueous acetone. Goering Harlan L., Greiner Richard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3464—3466 (англ.)

Кинетика сольволиза кислого *транс*-α, γ-диметилаллилфталата $CH_3CH = CHCH(CH_3)OCOC_6H_4COOH$ (**I**) изучалась в 70—90%-ном водн. ацетоне при 70—100° поляриметрически (константа скорости k_α) и титрованием конечных продуктов (k_t); в одинаковых условиях всегда $k_\alpha > k_t$. Это объясняется тем, что параллельно сольволизу происходит частичная рацемизация **I** путем изомерной внутримолекулярной аллильной перегруппировки по механизму S_N1' с константой скорости $^1/_2$ $(k_\alpha - k_t)$. Сольволиз **I** протекает с разрывом связи алкил —O, так как сольволиз фталата 2-пентиловой к-ты протекает в 45 раз медленнее, чем сольволиз **I**. Энергии активации и $\lg A$ (A—предэкспонент), рассчитанные из температурной зависимости k_α, k_t и $k_\alpha - k_t$, лежат в интервале 28,3—29,8 и 12,077—13,156 *ккал/моль* соответственно. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 63385. А. Ревзин

50201. **Каталитические превращения галоидопроизводных ароматического ряда. IV. Изучение механизма каталитической изомеризации монохлорнафталинов методом меченых атомов. Ворожцов Н. Н., мл., Коптюг В. А.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 372—383

См. РЖХим, 1957, 74310.

50202. **Доказательство промежуточного образования циклогексина в реакции фениллития с 1-хлорциклогексеном. Скардилья, Робертс** (Evidence for cyclohexyne as an intermediate in the coupling of phenyllithium with 1-chlorocyclohexene. Scardiglia F., Roberts John D.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 343—344 (англ.)

Методом меченых атомов получено экспериментальное подтверждение промежуточного образования циклогексина (**I**) в р-ции 1-хлорциклогексена (**II**) с C_6H_5Li. При взаимодействии циклогексанона-[2-C^{14}] с PCl_5 и последующем отщеплении HCl получен **II**, выход 40%. Р-ция **II** с 2,5 моля C_6H_5Li в эфире (150°, стальная бомба) приводит к 1-фенилциклогексену-[*x*-C^{14}] (**III**) выход 28%, охарактеризованному в виде 2-(2,4-

динитрофенилмеркапто)-производного (IIIa), т. пл. 139,5—140,5°, *a* 0,1217 ± 0,0015 *мкюри/моль*. Окислением последнего $NaMnO_4$ получена $C_6H_5C^{14}OOH$ с *a* 0,0280 ± ± 0,0005 *μкюри/моль*, что составляет 23 ± 0,7% активности IIIa. Некоторое расхождение этой величины с предсказанной для механизма отщепления-присоединения с промежуточным образованием I (25%, см. схему) объяснено меж- и внутримолекулярным C^{14}-изотопным эффектом. Образование 1,2-циклогексадиена-[1-C^{14}] вместо I исключается, так как в этом случае при присоединении фенила к C_1 или C_3 вообще не образовывался бы III, а при присоединении к C_2 не получался бы III-[1-C^{14}]. Ю. Корешков

50203. Изучение механизма реакции Вюрца. Конфигурация 2-бромоктана, 3-метилнонана и 7,8-диметилтетрадекана. Ле-Гофф, Улрик, Денни (Studies on the mechanism of the Wurtz reaction. The configurations of 2-bromoöctane, 3-methylnonane and 7,8-dimethyltetradecane. Le Goff By Eugene, Ulrich Stephen E., Denney Donald B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 622—625 (англ.)

Протекающая с вальденовским обращением р-ция (—)-2-бромоктана (I) с натриймалоновым эфиром (II) приводит к (—)-диэтиловому эфиру *втор*-октилмалоновой к-ты (III), которая далее без затрагивания центра асимметрии превращен в (—)-3-метилнонан (IV) и (—)-7,8-диметилтетрадекан (V), что доказывает конфигурацию последних. Сопоставляя этот результат с полученными ранее данными (Ulrich S. E. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5127, 5132) о том, что (—)-2-хлороктан [конфигуративно совпадающий с (—)-I] при р-ции с C_2H_5Na дает (—)-IV, а при действии Na дает (—)-V, авторы делают вывод, что при р-ции Вюрца, а также при взаимодействии RX и RNa происходит обращение конфигурации. Полученный результат является еще одним свидетельством в пользу того, что р-ция Вюрца идет через промежуточное образование RNa, анион которого атакует RX по механизму S_N2. К II, приготовленному из 0,54 моля Na, 150 *мл* абс. спирта и 1,09 моля диэтилмалоната, прибавлено 0,53 моля (—)-I, $[\alpha]^{20}D$ —31,8°, смесь нагревалась 24 часа при 74°, получено 80% (—)-III, т. кип. 124—133°/ /2,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4338, d_4^{20} 0,945, $[\alpha]^{20}D$ —0,25°. Омыление (—)-III кипячением с водн. р-ром KOH с последующим декарбоксилированием путем постепенного нагревания до 125—195° дает 86% (—)-3-метилнонановой к-ты (VI), т. кип. 115—123°/2,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4340, d_4^{20} 0,893, $[\alpha]^{20}D$ —4,20°; амид, т. пл. 93,8—94,8°. Восстановлением (—)-VI $LiAlH_4$ в эфире получено 82% (—)-3-метилнонанола [т. кип. 88—89°/2,5—3,0 *мм*, $n^{20}D$ 1,4372, d_4^{20} 0,829, $[\alpha]^{20}D$ —3,42°; нафтилуретан, т. пл. 65,1—66,1° (из разб. сп.)], который при действии PBr_3 превращен в (+)-1-бром-3-метилнонан (выход 88%, т. кип. 67,5—69°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4568, d_4^{20} 1,069, $[\alpha]^{20}D$ +4,90°), при действии $LiAlH_4$ давший (—)-IV, выход 56%, т. кип. 58,5—59,0°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4123, d_4^{20} 0,730, $[\alpha]^{20}D$ —7,52°. К 100 *мл* $(CH_3)_3COH$ прибавлено 0,15 моля K и после его растворения при 70—75° 0,15 моля (—)-III, затем при 50° 0,15 моля 1-бромгексана, смесь нагревалась 48 час. при 70°, получено 77% (—)-диэтилового эфира *втор*-октил-*н*-гексилмалоновой к-ты (VII), т. кип. 131—150°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4438, d_4^{20} 0,923, $[\alpha]^{20}D$ —5,99°. (—)-VII по пути, описанному для (—)-III (омыление, декарбоксилирование, восстановление $LiAlH_4$ до спирта, превращение в бромид и его восстановление $LiAlH_4$) превращена в (—)-V, т. кип. 128—130°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4417, d_4^{20} 0,783, $[\alpha]^{20}D$ —2,70°. Константы промежуточных продуктов: (—)-8-метилтетрадекановая-7 к-та, т. кип. 130—145°/0,5—1,0 *мм*, $n^{20}D$ 1,4415, d_4^{20} 0,870, $[\alpha]^{20}D$ —4,77°; амид, т. пл. 123—125° (из разб. сп.); (—)-2-гексил-3-метилнонанол, т. кип. 138—144°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4513, d_4^{20} 0,841, $[\alpha]^{20}D$ —4,17°. Все $[\alpha]D$ определялись без растворителя. В. Потапов

50204. Термическая димеризация перфторпропилена. Хауптшейн, Фейнберг, Брейд (The thermal dimerization of perfluororpropene. Hauptschein Murray, Fainberg Arnold H., Braid Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 842-845 (англ.)

При повышенной т-ре перфторпропилен (I) димеризуется, образуя циклич. димеры, «голова к голове» и «голова к хвосту», из четырех возможных изомеров которых: *цис-* и *транс*-перфтор-(1,2-диметилциклобутан) (I) и *цис-* и *транс*-перфтор-(1,3-диметил)-циклобутан (II), выделены три изомера А, Б, В, соответственно имеющие: т. заст. —16°,3; —50°; —111° (т. стекл.); т. кип. (760 *мм*) 45,1°; 43,6°; 42,8°; d_4^{25} 1,6730; 1,6632, [illegible] $n^{25}D$ 1,2622; 1,2600; 1,2576. Приведены также их ИК-спектры и спектры ядерного парамагнитного резонанса. Оптимальные условия образования димера: т-ра 350° при давлении в несколько сот атмосфер, когда образуется только димерный продукт с выходом 72% за 5 час. Ниже 250° димеризация идет очень медленно, а при 450° из I в основном образуется очень ядовитый перфторизобутилен. Т-ра и время р-ции влияют на соотношение изомеров, термич. стабильность изомеров растет в ряду А < Б < В; А и Б вероятно имеют строение I, В — строение II. В. А.

50205. Получение терефталевой кислоты из фталевой или бензойной кислот. Огата, Цутида, Мурамото (The preparation of terephthalic acid from phthalic or benzoic acid. Ogata Yoshiro, Tsuchida Masaru, Muramoto Akihiko), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6005—6008 (англ.)

Изучено превращение K-солей фталевой (I) или бензойной к-т (II) при нагревании в K-соль терефталевой к-ты (III) в присутствии каталитич. добавок галогенидов или карбонатов различных металлов. В зависимости от металла активность катализаторов уменьшается в ряду (приводится металл и выход III в %): Cd, ~ 90; Zn, ~ 50; Sr, Ba, Ca, Mg, ~ 25%; Mn, Cu, Fe, Al, Pb, Hg, Ce, Zr, Th, ~ 15. Эффективность Cd-катализаторов р-ций I → III и II → III в зависимости от аниона убывает в последовательности: $J^- > Br^- > Cl^- > CO_3^{2-}$. При равных условиях выходы III (к-ты) из Na-соли I значительно ниже, чем из K-соли. Участие K-соли изофталевой к-ты (IV) в качестве промежуточного продукта р-ции I → III исключается, поскольку скорость превращения IV → III очень мала. Предположено, что перегруппировка I → III проходит внутримолекулярно. В присутствии $CdC^{14}O_3$ однако образуется радиоактивная III, вероятно, за счет изотопного обмена между активированным реагентом и катализатором. Скорость р-ции II → III меньше, чем I → III; для ее проведения требуются бóльшие кол-ва катализатора и более высокая т-ра. Продуктом р-ции II с $CdC^{14}O_3$ является III с очень малой радиоактивностью; механизм р-ции объясняется диспропорционированием: $2\,II \xrightarrow{CdC^{14}O_3} III + C_6H_6$. Ю. Сорокин

50206. К механизму реакций, протекающих при взаимодействии циануровой кислоты с аммиаком. Ка-

зарновский С. Н., Малкина Н. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 490—493

Изучена кинетика р-ции двукратного избытка NH_3 с циануровой к-той (I) при 250—350° (15—180 мин.) в автоклаве. В продуктах р-ции определялось содержание мочевины, карбонатов, меламина, **I**, аммелина, аммелида и др. Р-ция сопровождается аминированием I с образованием оксиаминопроизводных триазина и меламина через аммелид, аммелин и цианурат меламина (обратимый процесс), деполимеризацией **I** до циановой к-ты с последующим образованием цианата аммония и изомеризацией его в мочевину, и частичным разрушением триазинового кольца с образованием карбонатов. С повышением т-ры скорость р-ций образования триазинов больше, чем скорость деполимеризации **I** в мочевину. Приведены кривые состава продуктов р-ции в зависимости от времени нагрева-ния. В. Рабинович

50207. **Синтез бутадиена из этилового спирта и ацетальдегида. Иноуэ, Итикава, Фурукава** (Inoue Ryozo, Ichikawa Akira, Furukawa Kaoru), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 147, 367—374 (японск.; рез. англ.)

Рассчитана скорость образования бутадиена (I) из CH_3CHO (II) и C_2H_5OH (III) (катализатор $Ta_2O_5 : SiO_2 = 2 : 98$, III : II = 3 : 2 моля, т-ра 350°) с учетом двух главных возможных р-ций: поликонденсации **II**; р-ции восстановления — дегидратации **II** с **III**. Удовлетворительное совпадение теоретич. и эксперим. данных подтверждает, что при каталитич. синтезе **I** основными являются указанные конкурентные р-ции, протекающие на поверхности катализатора. Л. Я.

50208. **Относительное стабилизирующее влияние заместителей на свободные алкильные радикалы. Часть IV. Избирательный отрыв водорода свободными *трет*-бутоксирадикалами. Хуан, Сингх** (The relative stabilising influences of substituents on free alkyl radicals. Part IV. Selective hydrogen-abstraction by free *tert.*-butoxy-radicals. Huang R. L., Singh Surinder), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 891-895 (англ.)

При сравнении влияния заместителей **X** и **Y** на стабильность свободных алкильных радикалов, образующихся при отрыве атома водорода *трет*-бутоксирадикалом от соединений XCH_2CH_2Y ($X = C_6H_5$, $Y = COOC_6H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5, CN, Cl и *n*-ClC_6H_4), найдено, что в случае $Y = COCC_2H_5$, COC_6H_5 и CN образуются с выходом 50% и более димеры, состав которых $(—CHX-CH_2Y)_2$ указывает на более сильное стабилизирующее влияние заместителя C_6H_5 по сравнению с **Y**. Малый выход димера при Y = CN, Cl, *n*-C_6H_4Cl не позволил сравнивать влияние заместителей в этих соединениях. Часть III см. РЖХим, 1958, 46615. В. Антоновский

50209. Перекиси. VII. **Термическое разложение первичных гидроперекисей. Уэрстер, Дарем, Мошер** (Peroxides. VII. The thermal decomposition of primary hydroperoxides. Wurster Charles F., Jr, Durham Lois J., Mosher Harry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 327—331 (англ.)

Термическое разложение чистых гидроперекисей *н*-бутила (I) и изобутила (II) в жидкой фазе при 86° протекает по схеме: $RCH_2OOH \rightarrow RCOOH$ (III) $+ H_2$ (1), $2RCH_2OOH \rightarrow RCOOCH_2R$ (IV) $+ H_2O$ (2), что подтверждается выделением H_2 при распаде дейтероперекиси. Обнаружены также пропан (**V**), CO_2, CO, O_2, масляный альдегид (**VI**), бутиловый спирт (**VII**) и др. Для **I** выход продуктов по ур-нию (1) составляет 45—50%, по ур-нию (2) 30—35%; в случае **II** 63 и 11% соответственно. В обоих случаях наблюдается индукционный период. *n*-Толуолсульфокислота не влияет на р-цию (1) и ускоряет р-цию (2). В присутствии KOH (0,65 и 1,0 моля на моль I) протекает энергичная р-ция с образованием **VII**, небольшое кол-во KOH (1% вес.) дает такой же эффект в течение первых 5 мин. Далее р-ция идет, как и в случае чистой I. При разложении I (25—38°) под действием УФ-света увеличивается выход **V** и **VII**, что указывает на преобладание радикального механизма в этих условиях. **VI** (0,756 моля на моль I) при 86° в 6 раз ускоряет распад **I**, причем индукционный период отсутствует. В продуктах р-ции увеличивается содержание **III, IV, V, VII** и уменьшается кол-во H_2O по сравнению с разложением чистой **I**. При применении капронового альдегида (0,426 моля на моль **I**) главным продуктом превращения является капроновая к-та. Распад **I** в *о*-ксилоле при 100° по характеру газообразных продуктов аналогичен разложению **I** в чистом виде. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 39537. Л. Романов

50210. **Перекиси. VIII. Механизм термического разложения *н*-бутилгидроперекиси и *н*-бутил-1-оксибутилперекиси. Дарем, Уэрстер, Мошер** (Peroxides. VIII. The mechanism for the thermal decomposition of *n*-butyl hydroperoxide and *n*-butyl 1-hydroxybutyl peroxide. Durham Lois J., Wurster Charles F., Jr, Mosher Harry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 332—337 (англ.)

Синтезирована *н*-бутил-1-оксибутилперекись (**I**) (т. кип. 34—37°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4197) из гидроперекиси *н*-бутила (**II**) и масляного альдегида (**III**). Термич. распад (ТР) **I** при 86° протекает без индукционного периода в 6 раз скорее, чем ТР **II** в чистом виде, и соответствует ТР **II** в присутствии **III**. Продукты ТР **I** и **II** идентичны (см. пред. реф.). Водород выделяется в молекулярном виде, что подтверждается отсутствием р-ции с метиленблау и обмена с D_2. Предложена схема ТР II: $RCH_2OOH \rightarrow RCHO + H_2O$; $RCH_2OOH + RCHO \rightarrow RCH_2OOCH(OH)R$ (**IV**); **IV** $\rightarrow RCHO + RCOOH + H_2$ или **IV** $\rightarrow RCH_2OCOR + H_2O$. Увеличение выхода H_2O и бутилбутирата и уменьшение кол-ва H_2 при ТР **I** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты авторы объясняют схемой: $RCH(OH)OOCH_2R + H^+ \rightleftarrows RCH(O^+H_2)OOCH_2R \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} RC^+ + HOOCH_2R \rightarrow RCOOCH_2R + H^+$. Л. Романов

50211. **Распад фенилазотрифенилметана в присутствии трифенилметила. Гарст, Хаммонд** (Decomposition of phenylazotriphenylmethane in the presence of triphenylmethyl. Garst John F., Hammond George S.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 98—100 (англ.)

Показано, что скорость выделения N_2 при распаде фенилазотрифенилметана (**I**) в хлорбензоле при 50 и 27° не зависит от присутствия трифенилметила. Эти данные хотя и не доказывают одновременность разрыва двух связей C—N в **I**, но указывают на то, что, если фенилазорадикал $C_6H_5N{=}N\cdot$ существует, то он должен иметь малую продолжительность жизни. Л. Р.

50212. **Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XVIII. Галоидофенилдифенилметилы и удаление галоида ядра серебром. Бейнон, Бауден** (Free radicals and radical stability. Part XVIII. Halogenophenyl) diphenylmethyls and the removal of nuclear halogen by silver. Beynon K. I., Bowden S. T.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4257-4262 (англ.)

В отличие от пара-замещения мета-замещение на галоид в трифенилметильном катионе приводит к небольшому гипсохромному сдвигу в адсорбционном спектре. (*м*-галоидофенил)-дифенилметилхлориды не образуют фуксона и восстанавливаются Ag до монорадикалов, при этом Ag не взаимодействует с *м*-галоидом, хотя от (*n*-бромфенил)-дифенилметила Ag удаляет половину галоида. Различие в подвижности *n*- и *м*-галоидов объясняется различием в электронной плотности в пара- и мета-положениях, возникающим при распределении заряда свободного электрона рада-

кала, авторы считают, что при этом не происходит образования таутомерной хиноидной формы радикала. Определена криоскопически степень диссоциации 2%-ных р-ров в C_6H_6 ди-(*м*-фторфенил)-тетрафенилэтана (I) (46%) и ди-(*м*-бромфенил)-тетрафенилэтана (II) (43%); низкие значения степени диссоциации I и II, полученные по методу магнитной восприимчивости, объясняют неправильной оценкой диамагнитных свойств триарилметильной системы. (*м*-фторфенил)-дифенилметанол (III) получен действием *м*-фторфенилмагнийбромида на бензофенон, т. пл. 118°. (*м*-фторфенил)-дифенилметан синтезирован восстановлением III Zn в CH_3COOH, т. пл. 95° (из сп.). При нагревании III с CH_3COCl образуется (*м*-фторфенил)-дифенилметилхлорид (IV), т. пл. 113,5° (из бзн.). (*м*-фторфенил)-дифенилметилперекись (V) образуется при встряхивании IV с молекулярным Ag (2 часа в темноте) и затем окислении р-ра при стоянии на воздухе, т. пл. 173°. (*м*-бромфенил)-дифенилметанол получен взаимодействием C_6H_5MgBr и метилового эфира *м*-бромбензойной к-ты в C_6H_6, после перегонки с паром гидролизованного продукта он очищен в эфире активированным углем и выделен в виде масла, затвердевшего за 6 месяцев, т. пл. 62,5° (из бзн.). Перекись (*м*-бромфенил)-дифенилметила приготовлена аналогично V, т. пл. 172°. (5-бром-2-метоксифенил)-дифенилметанол приготовлен из C_6H_5MgBr и метилового эфира 5-бром-2-метоксибензойной к-ты, т. пл. 123° (из бзн.), и превращен в (5-бром-2-метоксифенил)-дифенилметан, т. пл. 100°; хлорид, т. пл. 116°, и перекись, т. пл. 153°. Из соответствующего спирта получен восстановлением (3,5-дибром-2-метоксифенил)-дифенилметан, т. пл. 89°; хлорид, т. пл. 111,5—112° (из бзн.-CH_3COCl). При димеризации соответствующих свободных радикалов получены I, т. пл. 117—121° (разл.), II, ди-(5-бром-2-метоксифенил)-тетрафенилэтан, т. пл. 135—139 (разл.), и ди(3,5-дибром-2-метоксифенил)-тетрафенилэтан, т. пл. 138—142° (разл.). Часть XVII см. РЖХим, 1958, 46623.

В. Антоновский

50213. **Химия *n*-ксилиленов. II. Реакция *n*-ксилилена с кислородом.** Эрред, Хопвуд (The chemistry of *p*-xylylene. II. The reaction of *p*-xylylene with oxygen. Errede L. A., Hopwood S. L., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6507—6510 (англ.)

Перекись поли-*n*-ксилилена (I) получается путем барботирования кислорода или воздуха через р-р *n*-ксилилена в гексане при т-рах от —78 до —44° и представляет собой твердое в-во, нерастворимое во всех р-рителях. В твердом виде при 100° I разлагается со взрывом. Распад I, диспергированной в воде при 80—100°, протекает с контролируемой скоростью и $k_1 = 4 \cdot 10^{15} \exp(-34/RT)\ сек^{-1}$. Продуктами разложения I, содержащими от 1 до 23% O_2, являются терефталевый альдегид (II), *n*-оксиметилбензальдегид, *n*-ксилилентгликоль и водород, неразложившийся остаток представляет собой полипараксилилен (III). Отсутствие альдегидов или спиртов с двумя и более фенильными группами указывает на то, что кислород не распределен статистически по цепи, и исходный продукт состоит из блоков I и III. В случае I, содержащей 23% D_2 $[(C_8H_8O_2)]_n$, выход II возрастает с повышением т-ры разложения и достигает 95% при 130°. Авторы предлагают механизм образования указанных выше продуктов при распаде I. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 21336.

Л. Романов

50214. **Ненасыщенные амины. XII. Пространственные условия окисления третичных аминов ацетатом ртути.** Леонард, Морроу (Unsaturated amines. XII. Steric requirements of mercuric acetate oxidation of tertiary amines. Leonard Nelson J., Morrow Duane F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 371—375 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 58074) был предложен механизм окисления третичных аминов ацетатом ртути (I). В случае циклич. аминов такое окисление часто ведет к образованию $\geqslant N^+$-системы. Механизм окисления включает образование меркурированного комплекса у N-атома, атаку по C_α—H-связи и отщепление, возможное при условии *транс*-копланарности четырех участвующих центров и ведущее к образованию C=N-связи. Разрыв C_α—H-связи затрудняется в ряду *трет*-C—H < *втор*-C—H < *перв*-C—H. С целью выяснения пространственных особенностей механизма исследовано окисление с помощью I 11-метил-11-азабицикло-[5,3,1]-гендекана (II), 10-метил-10-азабицикло-[4,3,1]-декана (III) и 9-метил-9-азабицикло-[3,3,1]-нонана (IV). II, III и IV выбраны для исследования, так как в их молекулах по пространственным причинам невозможна *транс*-копланарность *трет*-α-H—C—N—Hg-системы в меркурированном комплексе (приведены изображения вероятных конформаций II, III и IV, из которых видно, что оба *трет*-α-H-атома экваториальны). Показано, что окисление II, III и IV с помощью I в 5%-ной водн. CH_3COOH действительно не приводит к циклич. аминам с C=N-связью (атака по *трет*-α-H-атому). Вместо этого происходит отщепление N—CH_3-группы и образование соответственно 11-азабицикло-[5,3,1]-гендекана (V) (60%), 10-азабицикло-[4,3,1]-декана (VI) (40%) и 9-азабицикло-[3,3,1]-нонана (VII) (⩽8%). Показано, что в примененных условиях HCOOH и HCHO окисляются, поэтому изученные случаи деметилирования являются в сумме шестиэлектронными окислительными процессами. В лед. CH_3COOH из III образуется смесь VI и 10-формил-10-азабицикло-[4,3,1]-декана (VIII). Полученные результаты объяснены тем, что в то время как р-ция у *трет*-α-H-атома по пространственным причинам невозможна, первичный α-H-атом в силу свободного вращения CH_3-группы может участвовать в *транс*-копланарной системе *перв*-α-H-атом—C—N—Hg. Отщепление и последующий сольволиз приводят к вторичным аминам V, VI и VII. Отмечено, что в случае III образование циклич. амина с C=N-связью невозможно еще потому, что такая связь не может образоваться в данной бициклич. системе. Восстановлением псевдопельтьерина по Вольфу — Кижнеру получают IV, выход 56%; перхлорат (ПХЛ), т. разл. 270° (из сп.); пикрат (ПК), т. разл. 297—298° (из сп.). Из адипинового альдегида (Cope A. C. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3416) синтезируют 10-метил-10-азабицикло-[4,3,1]-деканон-8 (IX), выход 22%, т. кип. 106—107°/5 *мм*; ПХЛ, т. пл. 231,5—232° (разл.; из сп.); ПК, т. пл. 216—216,5° (разл.; из воды). 0,095 моля IX восстанавливают с помощью 0,36 моля KOH и 15 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 150 *мл* триэтиленгликоля (кипячение 1,5 часа; отгонка до 190° в бане; кипячение 2,5 часа) до III, выход 88%, т. кип. 114—119°/37 *мм*, 93,5°/14 *мм*, $n^{24}D$ 1,4931; ПХЛ, т. пл. 259—261° (разл.; из сп.); ПК, т. пл. 276,5—277 (разл.; из 33%-ного водн. диметилформамида). Конденсацией 1,06 моля хлораля (X) и 1,98 моля 2,6-лутидина (110°, 33,5 часа) синтезируют 2-(2′-окси-3′,3′,3′-трихлорпропил)-6-метилпиридин, выход 63%, т. пл. 106—106,5° (из петр. эф.). Восстановлением 11-метил-11-азабицикло-[5,3,1]-гендеканона-4 методом, описанным для IX, получают II, выход 91%, т. кип. 102°/16 *мм*, $n^{24}D$ 1,4880; ПХЛ, т. пл. 239—245° (из сп.); ПК, т. пл. 215—216° (из воды). В результате окисления 0,074 моля IV с помощью 0,31 моля I в 35 *мл* лед. CH_3COOH и 600 *мл* воды (~100°, 6 час.; кипячение 14 час.) получают в осадке 9,1 *г* $(CH_3COO)_2Hg_2$ (XI) (24%, считая на двухэлектронное окисление). Фильтрат насыщают H_2S, фильтруют, упаривают, прибавляют 150 *мл* спирта с эфиром (1 : 1) и 20 *мл* 70%-ной $HClO_4$, получают в осадке 45% ПХЛ исходного IV, а из филь-

трата выделяют 42% **IV**. Окислением 0,025 моля **III** с помощью 0,99 моля **I** в 150 *мл* 7%-ной CH_3COOH (~ 100°, 21 час) получают 15 *г* **XI** (117% на двухэлектронное окисление) и смесь **III** и **VI**, т. кип. 90—94°/16 *мм*, $n^{23}D$ 1,4981 (состав доказан ИК-спектром), которая превращена в смесь ПХЛ, разделенную кристаллизациями из *трет*-C_4H_9OH-петр. эфира (1 : 1) на ПХЛ **III** и ПХЛ **VI**, т. пл. 245—246°. 0,025 моля **III** и 0,1 моля **I** в 150 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 2 часа) дают 15,9 *г* **XI** (122% на двухэлектронное окисление) и смесь **VI** и **VIII**. **VI** выделяют в виде ПХЛ **VI**, а из последнего подщелачиванием выделяют чистый **VI**, т. пл. 43—45° (возгонка при 93—94°/20 *мм*); ПК, т. пл. 255—256° (разл.). Из фильтрата после отделения ПХЛ **VI** выделяют **VIII**, выход 18%, т. кип. 81°/0,2 *мм*. 0,74 ммоля **VI** в 2 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 0,81 ммоля **X** в 2 *мл* $CHCl_3$ (25°, 9 час.; кипячение 12 час.) и получают **VIII**, выход 64%, т. кип. 104—106°/1 *мм*. 3 ммоля **VIII** в 10 *мл* эфира восстанавливают с помощью 3,16 ммоля $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира (25°, 17 час.) до **III**, который выделяют в виде **II**, выход 42%. 0,031 моля **II** и 0,13 моля **I** в 250 *мл* 5%-ной CH_3COOH (~ 100°, 19,5 часа) дают 28,1 *г* **XI** (174% на двухэлектронное окисление) и смесь **II** и **V**, которые разделяют в виде ПХЛ; ПХЛ **V**, т. пл. 203,5—204,5° (разл.; из *трет*-C_4H_9OH-петр. эф.); **V**, т. кип. 99—100°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4957; ПК, т. пл. 244,5—245° (разл.); бензолсульфонат, т. пл. 179,5—180°; ацетильное производное, выход 89%, т. пл. 56—57°, устойчив к гидролизу. **V** (из 40 *мг* ПК) обрабатывают 5 *мл* 88%-ной HCOOH и 100 *мг* 36%-ного водн. р-ра HCHO (25°, 10 час.; ~ 100°, 14 час.), подщелачиванием выделяют **II** в виде ПК. 0,032 моля **I** и 0,011 моля HCOOH в 70 *мл* 5%-ной CH_3COOH нагревают (~ 100°) 2 часа, получают 5,5 *г* **XI** (100° на двухэлектронное окисление). 0,04 моля **I** и 0,0067 моля HCHO в 70 *мл* 5%-ной CH_3COOH нагревают (~ 100°, 8 час.), причем получают 4,2 *г* **XI** (61% на четырехэлектронное окисление). ПХЛ тропинона, т. пл. 221,5—222° (разл.; из сп.). Приведены ИК-спектры полученных в-в. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 39525.
Н. Волькенау

50215. **В ответ на «Замечания» Е. А. Шилова. Титов А. И., Макляев Ф. Л.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 561—563

К РЖХим, 1957, 11605.

50216. **Проект номенклатуры органических соединений фосфора. Фурдик, Батора, Драбек, Ярас, Машек, Трухлик** (Návrh názvoslovia organických zlúčenín fosforu. Furdík M., Bátora V., Drábek J., Jarás A., Mašek J., Truchlík S.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 10, 626—632 (словацк.)

См. **также**: Строение органич. соед. 49310, 49335, 49340, 49342, 49345, 49351, 49381, 49398. Механизмы и кинетика р-ций. **См. раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 49687, 50220, 50228, 50229, 50264, 50276, 50280, 50294, 50304, 50316, 50427, 50457, 50514

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

50217. **Идентификация органических соединений при помощи 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида. Лангфорд, Лосон** (Characterization of organic compounds with 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride. Langford Robert B., Lawson Daniel David), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 10, 510—512 (англ.)

Описаны получение и свойства производных 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида с олефинами, алкинами, нитроалканами, спиртами, меркаптанами, окисями олефинов, кетонами, аминами и ароматич. соединениями. Библ. 40 назв.
Г. Крупина

50218. **Этерификация с улавливающей фазой. Клостергард** (Esterification with trapping phase. Klostergaard Henry), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 108—110 (англ.)

Метод этерификации к-т с использованием толуола в качестве улавливающей фазы применим в случае, когда эфир имеет т-ру кипения более высокую, чем спирт и к-та. Р-ция протекает быстро, с незначительным избытком спирта, без предварительного высушивания к-ты, дает хороший выход эфира. В качестве катализатора применяли конц. H_2SO_4 (метод А) или $CaCl_2$ с 38%-ной HCl (метод Б). 1 *экв* к-ты и 1,25—1,333 *экв* спирта кипятят 15 мин. с каталитич. кол-вом конц. H_2SO_4 или 38%-ной HCl, добавляют толуол, кипятят 5 мин., отделяют толуольный слой, добавляют дважды толуол и кипятят. Кипячение продолжают 1—12 час. Объединенный толуольный экстракт промывают водой, перегонкой выделяют этиловые эфиры (приведены к-та, кол-во в *г*, кол-во C_2H_5OH в *г*, кол-во толуола в *мл*, выход эфира в %, т. кип. в °С/15 *мм*): метод А; щавелевая, 504, 463, 584 + 146 + 146, 80, 84; лимонная, 420, 368, 640 + 160 + 160, 80, 183; адипиновая, 292, 230, 350 + 100 + 100, 89, 133; янтарная, 236, 230, 350 + 100 + 100, 83, 106; фуранкарбоновая, 92, 55, 100 + 25 + 25, 72, 90; левулиновая, 143, 77, 180 + 45 + + 45, 85, 96; метод Б; аконитовая, 174, 184, 250, 64, 170; фумаровая, 232, 230, 244, 89, 106; малеиновая, 232, 230, 244, 92, 106; лимонная, 210, 184, 275 + 100, 68, —; янтарная, 118, 115, 250, 93, —; адипиновая, 90, 38, 110, 94, —; фуранкарбоновая, 112, 59, 140, 68, —; левулиновая, 143, 77, 180, 89, —. Т-ры кипения эфиров не исправлены.
В. Тынянкина

50219. **Изомеризация моноолефиновых углеводородов в условиях каталитического гидрирования в жидкой фазе. Гостунская И. В., Добросердова Н. Б., Казанский Б. А.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2396—2402

Для выяснения возможности изомеризации моноолефинов при получении их методом частичного гидрирования диенов изучены превращения 2-метилбутена-1 (I) и 3-метилбутена-1 (II) в присутствии черни Pt и Pd и скелетного Ni и превращения 2,5-диметилгексена-3 (III) в присутствии Pd-черни. Спирт. р-р олефиновых углеводородов взбалтывался при 20° с 0,15—0,30 моля H_2 и таким кол-вом катализатора, какое применялось в опытах гидрирования диенов (РЖХим, 1956, 19158, 35772). В изученных условиях Pt не изомеризует, а скелетный Ni вызывает незначительное перемещение двойной связи в олефинах I и II. В присутствии Pd I почти полностью, а II на 30% превращаются в 2-метилбутен-2; III над Pd также почти нацело изомеризуется в 2,5-диметилгексен-2.
Г. Кондратьева

50220. **О химизме процессов глубокого хлорирования пентана. Коган Л. М., Бурмакин Н. М., Черняк Н. В.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 27—30

Исследовали процесс превращения полихлорпентанов (I) в гексахлорциклопентадиен (II). I хлорировали в присутствии инфузорной земли при 350°, при этом выделили промежуточные продукты, в частности октахлорпентадиен-1,3 (III, т. пл. —77°, т. кип. 100—102°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5708, d_4^{20} 1,7732) и октахлорциклопентен [IV, т. пл. 39° (из сп.), т. кип. 117°/3 *мм*, $n^{45}D$ 1,5679, d_4^{45} 1,8189], по следующей схеме: $C_5H_{12-n}Cl_n \rightarrow$ $\rightarrow C_5HCl_9 \rightarrow CCl_2{=}CClCCl{=}CClCCl_3 \rightarrow CCl_2CCl{=}CClCCl_2$- (цикл) $CCl_2 \rightarrow CCl{=}CClCCl{=}CClCCl_2$ (цикл). С изменением условий изменялась и степень превращения I. В продуктах

р-ции обнаружены CCl_4, C_2Cl_4, C_4Cl_6, C_5Cl_6, C_5Cl_8 и *цикло*-C_5Cl_8. Обсуждается механизм р-ции. I получены фотохим. хлорированием *н*-C_5H_{12} (т. кип. 36—37°, $n^{20}D$ 1,3570, d_4^{20} 0,6252), содержание Cl_2 78%, что соответствует 6,5 атомам Cl, $n^{20}D$ 1,5375, d_4^{20} 1,6584. В кварцевую трубку с инфузорной землей при 350° пропускают Cl_2 и по каплям прибавляют **I**, выделяют 2,8% Cl_2 и HCl и разгонкой органич. продуктов получают жидкие фракции: (приведен выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1,1, 82/200, 1,5038, 1,6158; 5,1, 82—110/200, 1,5370, 1,6713; 2,6, 110—112/35, 1,5568, 1,6920; 30,8, 92—95/4,5, 1,5645, 1,7044; 11,4, 95—100/4,5, 1,5655, 1,7112; 5,6, 105—123/4,5, 1,5668, 1,7447; 3,7% **III**, т. кип. 123—125/4,5 *мм* и 30,8% **IV**, т. кип. 125—126/4,5 *мм*. **III** при 350° взаимодействием с Cl_2 в присутствии инфузорной земли превращен в октахлорциклопентен, выход 75%. При 500° из **IV** получен **II**. В. Тынянкина

50221. Гидролиз полигалоидуглеводородов, содержащих $CHal_3$ или $CCl_2=CH$-группу. Фрейдлина Р. Х., Васильева Е. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 35—39

Исследовали гидролиз полигалоидуглеводородов под действием HNO_3 и $HClO_4$. При действии HNO_3 на α,α,α,-трихлоралканы, содержащие 13, 15, 17 атомов углерода в молекуле, получены соответствующие карбоновые к-ты. Хлор, образующийся в результате окисления HNO_3 хлористого водорода, выделяющегося при гидролизе CCl_3-группы, хлорирует получаемые к-ты лишь незначительно. Так из 1,1,1,-трихлоргептана (**I**) с хорошим выходом получена энантовая к-та (**II**), не содержащая Cl. Гидролиз CCl_2Br-группы HNO_3 проходит бурно при т-ре ~ 20°. $HClO_4$ и H_2SO_4 не действуют на CCl_2Br-группу, в α-положении к которой имеется атом галоида. Гидролиз 1,1,-дихлор-1,2-дибром-3-фенилпропана идет наряду с нитрованием и галоидированием ароматич. ядра. Гидролиз $HClO_4$ проходит в жестких условиях и сопровождается осмолением реакционной смеси. Гидролиз ароматич. соединений $HClO_4$ проводят в инертной среде (CH_3COOH), так как непосредственное взаимодействие приводит к осмолению. Смесь 55 *г* **I** и 80 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,52) размешивали 45 мин. при 20°, затем реакционную смесь нагревали 45 мин. при 40° и 1,5 часа при 55—60°, разбавляли водой и извлекали $CHCl_3$, выделено 57% **II**, т. кип. 94—95°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4248, d_4^{20} 0,9231. Аналогично получены (приведены исходное в-во, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °С, полученная к-та, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1,1,1,9-тетрахлорнонан, 2, 60—70, ω-хлорнонановая, 74, 136—140/2, 1,4619, 1,0614; 1,1,1,11-тетрахлорундекан, 2, 60—70, 11-хлорундекановая, 77, 38—39 (из петр. эф.), —, —; 1,1,1-трихлортридекан, 2,5, 85—90, тридекановая, 61,6, 39 (из петр. эф.), —, —, [анилид, т. пл. 78° (из CH_3OH)]; 1,1,1-трихлорпентадекан, 2, 60—70, пентадекановая, 6,6, 51—52 (из петр. эф.), —, —, (анилид, т. пл. 85°); 1,1,1-трихлоргептадекан, 3, 60—65, гептадекановая, 40, 61 (из петр. эф.), —, —, (анилид, т. пл. 88°); 1,1,5-трихлор-1,2-дибромпентан, 0,5, 55—60, α-бром-ω-хлорвалериановая, 82, 136—137/3, 1,5070, 1,6317. Смесь 30 *г* 1,1,1,7-тетрахлоргептана с 40 *мл* 70%-ной $HClO_4$ нагревали 2 часа при 115—120°, охлаждали, разбавляли водой, выделяли ω-хлорэнантовую к-ту, выход 57%, т. кип. 130—131°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, d_4^{20} 1,1016. Аналогично получены (приведено исходное в-во, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °С, полученная к-та, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1,1,5-трихлорпентен-1, 2, 115—120, δ-хлорвалериановая, 56, 105—106/3, 1,4569, 1,1806; 1,1,7-трихлоргептен-1, 2, 125—130, ω-хлорэнантовая, 64, 123—125/2, 1,4581, 1,020; 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1, 4, 130 (в лед. CH_3COOH), гидрокоричная, 25, 127—128/3, [т. пл. 46—46,5 (из воды)], —, —. В. Тынянкина

50222. Синтез гептантриола-2,4,6. Мияко, Коминами (Miyake Taiji, Kominami Tsugio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1340 (японск.)

Гидрируют 30 *г* диацетилацетона в 100 *мл* эфира над 5 *г* скелетного Ni при 142 *ат* 100—108° 2 часа. Получают гептантриол-2,4,6, выход 80%, т. кип. 137°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4624. Н. Швецов

50223. Замещенные пропаргилкарбинолы и их гипнотическое действие. Ислер, Гутман, Ризер, Целлер, Пельмон (Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung. Isler O., Gutmann H., Ryser G., Zeller P., Pellmont B.), Chimia, 1957, 11, № 11, 339 (нем.)

Конденсацией пропаргилбромида с алифатич. и циклоалифатич. кетонами и галогенкетонами синтезировано 30 третичных замещ. пропаргилкарбинолов (ПК). Физиологически активны ПК с мол. в. 110—200. Наиболее активны ПК (в порядке уменьшения активности): 1-хлор-2-хлорметилпентин-4-ол-2, 1-хлор-3-метилгексин-5-ол-3, 3-метилпентин-1-ол-3, 3-этилгексин-5-ол-3, 1-пропаргилциклопентанол, 3-метилгексин-5-ол-3. И. Цветкова

50224. Простые эфиры. Шёнеман (Ether. Schönemann, K. H.), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 8, 166—167 (гол.)

Описан низко-температурный синтез простых эфиров, склонных к разложению при повышенных т-рах [напр., этилбутилового эфира (I)] р-цией алкоголятов со сложными эфирами HCOOH в среде инертных р-рителей. К р-ру 10,8 *г* Na в 150 *мл* эфира и 38 *мл* бутанола добавлено за 1 час при 0° 45 *г* этилформиата, выход I 80%, т. кип. 91—93°. К р-ру 5,4 *г* Na в 100 *мл* эфира и 15 *мл* абс. спирта при 0° добавлен 31 *г* бутилформиата (0,5 часа), выход I 79%. Л. Песин

50225. Получение α,α′-диэфиров глицерина. Малиновский М. С., Введенский В. М., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 626—628

α,α′-Диэфиры глицерина $ROCH_2CH(OH)CH_2OR'$ (I), получены по схеме: $ROCH_2CH(OH)CH_2OH$ (II) $\xrightarrow{HCl}$ $ROCH_2CH(OH)CH_2Cl$ (**III**) $\xrightarrow{\text{спирт. KOH}}$ $ROCH_2CHCH_2O$ (**IV**) $\xrightarrow[H_2SO_4]{R'OH}$ **I** (везде **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = *изо*-C_3H_7, **г** R = *изо*-C_5H_{11}). Через **II** пропускают HCl-газ 4—8 час. при 120—140°, перегонкой выделяют **III**. 0,5 моля **IIIа** в 150 *мл* спирта нагревают 10 час. с р-ром 30 *г* KOH в 150 *мл* спирта, получают **IVа**. К 6-кратному избытку CH_3OH прибавляют 0,5 *г* конц. H_2SO_4 и при охлаждении 0,1 моля **IVа**, нагревают 8 час. при 100—110°, нейтрализуют $BaCO_3$, выделяют **Iа** (R′ = CH_3), выход 50%. Аналогично получают другие **I** (приведены **III**, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, **IV**, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}, **I**, R′, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIIа**, 89, 105/10, 1,4450, 1,1334, **IVа**, 73, 115—117, 1,4320, 0,9890, **Iа**, C_2H_5, 48, 184, 1,3912, 0,9192, **Iа**, *изо*-C_3H_7, 42, 202—203, 1,4062, 0,9134; **IIIб**, 94, 104—105/8, 1,4426, 1,1044, **IVб**, 66, 127—129, 1,4320, 0,9700, **Iб**, C_2H_5, 45, 190—192, 1,4032, 0,9200, **Iб**, *изо*-C_3H_7, 39, 209, 1,4072, 0,9094, **Iб**, *изо*-C_5H_{11}, 24, 238—240, 1,4274, 0,9200; **IIIв**, 94, 108—110/10, 1,4432, 1,1020, **IVв**, 62, 130—132, 1,4030, 0,9215, **Iв**, *изо*-C_3H_7, 40, 215—217, 1,4198, 0,9170; **IIIг**, 96, 129—130/10, 1,4485, 1,0947, **IVг**, 76, 185—188, —, 0,9060, **Iг**, *изо*-C_5H_{11}, 15, 269—270, 1,4346, 0,9120. И. Цветкова

50226. Приготовление α-галоидированных альдегидов прямым замещением. Риль (Préparation des aldéhydes α-halogénés par substitution directe. Riehl Jean-Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 16, 1321—1322 (франц.)

Прямое бромирование альдегидов в α-бромальдегиды легко и с хорошим выходом осуществляется в р-ре

CH_2Cl_2. Р-р Br_2 в CH_2Cl_2 вносят медленно при —20° в р-р альдегида в CH_2Cl_2, кипятят 30 мин., промывают Na_2CO_3 и перегоняют. Хлорируются альдегиды в том же р-рителе с помощью SO_2Cl_2. Так получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (*t*°), *d*): $C_6H_5CHClCHO$ (I), 70, 98—100/13, 1,5529 (18°), 1,207; $C_6H_5CHBrCHO$, 50, 78—80/0,8, 1,5830 (20), 1,505; $C_5H_{11}CHBrCHO$, 67, 81—82/13, 1,4670 (19), 1,253; $C_2H_5CHBrCHO$, 56, 46/30, 1,4705 (18), 1,470. Конденсацией I с тиомочевиной получен 2-амино-5-фенилтиазол, выход 70%, т. пл. 209—211°. И. Котляревский

50227. **Поликонденсация ацетальдегида. Иноуэ, Итикава, Фурукава** (Inoue Ryozo, Ichikawa Akira, Furukawa Kaoru) Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 146, 277—283 (японск.; рез. англ.)

Изучают поликонденсацию CH_3CHO (I) над Ta_2O_5-SiO_2-катализатором при 250—350°. Проводят кинетич. определение констант скорости конденсации **I** с **I**, **I** с кротоновым альдегидом (**II**), **II** с **II** и коэф. адсорбции I и II. Константы скорости уменьшаются, а коэф. адсорбции увеличиваются с ростом мол. веса альдегидов, полученных в процессе поликонденсации **I**.

Н. Швецов

50228. **Химия этиленимина. IV. Пиролиз 1-ацилпроизводных 2,2-диметилэтиленимина. Фанта, Дёйч** (Chemistry of ethylenimine. IV. Pyrolysis of 1-acyl derivatives of 2,2-dimethylethylenimine. Fanta Paul E., Deutsch Albert S.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 72—74 (англ.)

С целью получения и изучения полимеризации производных N-ацилэтиленимина исследовали пиролитич. перегруппировку $(CH_3)_2CCH_2NCOR$ (**I**) (здесь и далее а $R = CH_3$, б $R = C_2H_5$, в $R = C_6H_5$) в изомерный $CH_2{=}C(CH_3)CH_2NHCOR$ (**II**). Рассмотрен механизм р-ции и установлено, что раскрытие азиридинового кольца проходит по схеме, аналогичной р-ции Чугаева. II в присутствии H_2SO_4 циклизуется в $(CH_3)_2CCH_2N{=}CRO$ (III). При обработке 2,2-диметилэтиленимина (IV) C_6H_5COCl в р-ре NaOH получена смесь **IIв**, **IIIв** и $(CH_3)_2C(OH)CH_2NHCOC_6H_5$ (**V**). **IIв** и **V** действием H_2SO_4 превращены в **IIIв**. Пропусканием кетена в 123 *г* **IV** при т-ре от —35 до —20°, перегонкой в вакууме выделяют **Iа**, выход 79%, т. кип. 61—62,5°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4324. 26 *г* **Iа** нагревают до 160° и за несколько минут до 220°, выдерживают 5 мин. при этой т-ре, перегонкой в вакууме выделяют **IIа**, выход 92%, т. кип. 123°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4590. Смесь 5,66 *г* **IIа**, 20 *мл* воды и 5 *г* NaOH кипятят 2 часа, упаривают до 5 *мл*, выделяют β-металлиламин (**VI**), который идентифицирован в виде производных: пикрат, т. пл. 202,5—204,5°; фенилтиомочевина, т. пл. 78—79°; *п*-бромбензолсульфонамид, т. пл. 73,5—75°; хлоргидрат, т. пл. 189,5—190,5°. 0,5 моля изопропенилацетата и 0,5 моля **IV** нагревают под давлением 30 мин. при 200—220°, упаривают при 100°/25 *мм*, остаток смешивают с 0,75 моля NaOH в 60 *мл* воды и 30 *мл* диэтиленгликоля, выделяют 52—56% **VI**, т. кип. 78—81°, $n^{25}D$ 1,4285. 0,5 моля C_2H_5COCl в 150 *мл* петр. эфира прибавляют по каплям к охлажд. смеси 0,5 моля **IV** и 0,55 моля $(C_2H_5)_3N$ в 200 *мл* петр. эфира. Перегонкой фильтрата выделяют Iб, выход 40%, т. кип. 74—78°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350. Пиролизом **Iб** при 170° получен **IIб**, выход 96%, т. кип. 142°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4604. Аналогично пиролизом $CH_3CHCH_2NCOCH_3$ (получен взаимодействием 2-метилэтиленимина с кетеном, выход 70%, т. кип. 47,5—48°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4312) при 220° за 10 мин. получен $CH_2{=}CHCH_2NHCOCH_3$. 20 *г* **IIа** добавляют по каплям при размешивании за 10 мин. к 35 *мл* конц. H_2SO_4 при 30—40°, через 10 мин. реакционную смесь выливают на 200 *г* льда, затем прибавляют 60 *г* NaOH и извлекают эфиром **IIIа**, выход 50%, т. кип. 120—121°, $n^{25}D$ 1,4188; пикрат, т. пл. 160—161° (из сп.). Аналогично получен **IIIб**, выход 44%, т. кип. 141°, $n^{25}D$ 1,4225, пикрат, т. пл. 147—149° (из сп.). К смеси 2 молей NaOH, 1 моля **IV** в 500 *мл* воды при размешивании при —10° прибавляют по каплям 1 моль C_6H_5COCl, эфиром извлекают **IIIв**, т. кип. 109—119°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5326; пикрат, т. пл. 206,5—207°. **IIIв** получен также циклизацией **IIв** в избытке конц. H_2SO_4 при 20°. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 57431. В. Тынянкина

50229. **Новые органические реакции промежуточного продукта, полученного при двуэлектронном окислении 1,1-диалкилгидразина в кислоте. Эрри, Круз, Мак-Брайд** (Novel organic reactions of the intermediate from the two-electron oxidation of 1,1-dialkylhydrazines in acid. Urry W. H., Kruse Howard W., McBride William R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6568—6569 (англ.)

При 2-электронном окислении 1,1-диметилгидразина (I) в кислом р-ре образуется устойчивый промежуточный ион $(CH_3)_2N{=}NH^+$. Существование его доказано выделением $[(CH_3)_2N{=}NH]^+ClO_4^-$, а также тем, что в кислом р-ре не обнаружен тетраметилтетразен (II), образующийся в щел. р-ре. При восстановлении реакционной смеси $SnCl_2$ получен **I** с колич. выходом, тогда как **II** в подобных условиях не восстанавливается. Ион $(CH_3)_2N{=}NH^+$ с изопреном реагирует быстрее, чем нейтр. ион $(CH_3)_2N^+{=}N^-$, образующийся при нейтр-ции кислой реакционной смеси. К р-ру 0,2 моля $(CH_3)_2NNH_2$ в 170 *мл* 3,25 н. р-ра HBr при размешивании прибавляют по каплям 0,2 моля Br_2 в 200 *мл* 3,94 н. р-ра HBr, затем добавляют 0,2 моля изопрена, через 2 часа (0°) удаляют в вакууме непрореагировавший изопрен, подщелачивают конц. NaOH до pH 7,5, эфиром извлекают диметилгидразон тиглинового альдегида, выход 12%, т. кип. 58—63°/25 *мм*; пикрат, т. пл. 98°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216°. Подщелачиванием гидролизуемой смеси и перегонкой выделен $(CH_3)_2NNH_2$; пикрат, т. пл. 150°. Упариванием реакционной смеси и экстракцией горячим пропанолом-2 выделяют 1,1,4-триметилтетрагидро-Δ^4-пиридазинийбромид (**III**), выход 79%, т. пл. 151—153° (из пропанола-2). Прямо из подкисленной реакционной смеси **III** выделен с выходом 84%. 0,165 моля **III** гидрируют в спирте над PtO_2, упаривают, обрабатывают конц. NaOH, выделяют $NH_2CH_2CH(CH_3)$-$CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**IV**); диоксалат, т. пл. 175—176°. При гидрировании подкисленного спирт. р-ра получают смешанную соль **IV** · HCl · HBr, т. пл. 202—203° (из сп.). 12 *г* $CH_3CH(CN)CH_2COOC_2H_5$ (т. кип. 66°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4195), 16 *г* $NH(CH_3)_2$ и 100 *мл* спирта нагревают 5 дней при 105°, получают N,N-диметил-β-цианбутирамид (**V**), выход 7,25 *г*, т. кип. 77—78°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4620. **V** восстанавливают 10 *г* $LiAlH_4$ в 600 *мл* эфира, выделяют **IV**, выход 3 *г*, т. кип. 106—108°/100 *мм*. При одновременном и быстром прибавлении кислого р-ра I и конц. NaOH к р-ру изопрена в CH_3OH при сохранении основности реакционной смеси получают 84% II. $(CH_3)_2N{=}NH^+$ реагирует с анилином, фенолом, стиролом и *н*-$C_4H_9OCH{=}CH_2$. В. Тынянкина

50230. **Реакция перекиси водорода с аллиловым спиртом и акролеином в присутствии вольфрамовой кислоты. Сергеев П. Г., Букреева Л. М.,** Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 101—103

Исследовали р-цию окисления аллилового спирта (I) и акролеина (II) H_2O_2 в присутствии H_2WO_4 по схеме: $H_2WO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2WO_5 + H_2O$; $I + H_2WO_5 \rightarrow OCH_2CHCH_2OH$ (**III**); $II + H_2WO_5 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH$ (**IV**). Обсуждается механизм р-ции. К нагретому до

70° 9%-ному водн. р-ру I добавляли пергидрол (10% избытка) с H_2WO_4 (3% по отношению к I), реакционную смесь охлаждали и обрабатывали эфиром, через 3 часа перегонкой в вакууме выделяли III, т. кип. 65—70°/2,5 *мм*, $n^{20}D$, 1,4350, d_4^{20} 1,119. III гидратировали при 70°, отгонкой воды и ректификацией на колонке в вакууме выделен 99,3%-ный глицерин, выход 95%, и 3—5% карбонильных соединений. Гидратация при т-ре ~ 20° идет очень медленно. К 10%-ному водн. р-ру II при 70° и интенсивном перемешивании добавляли пергидрол (10% избытка) с H_2WO_4 (3% по отношению к II), через 3 часа (70°) перегонкой выделяли IV, выход 76,7%, карбонильных соединений 1—2%. Продукты р-ции анализировали бромид-броматным методом, йодометрически, содержание карбонильных соединений — осаждением динитрофенилгидразином. В. Тынянкина

50231. Высшие алифатические соединения. Часть XI. Синтез DL-рицинолеиновой кислоты. Бейли, Кендалл, Лам, Смит, Уокер (Higher aliphatic compounds. Part XI. A synthesis of DL-ricinoleic acid. Bailey A. S., Kendall V. G., Lumb P. B., Smith J. C., Wolker C. H.). J. Chem. Soc., 1957, July, 3027—3032 (англ.)

Исходя из 8-хлороктина-1 (I), синтезирован метиловый эфир *цис*-12-оксиоктадецен-9-овой к-ты (II), который оказался идентичным метиловому эфиру DL-рицинолеиновой к-ты (II), приготовленному из «природной» D-рицинолеиновой к-ты (III). Гидролиз II дает DL-рицинолеиновую к-ту (IIIa). Гександиол-1,6 обработкой $SOCl_2$ в C_5H_5N превращают в 1,6-дихлоргексан (выход 95%, т. кип. 92°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4570—1,4574), который при действии NaJ в ацетоне дает 1-хлор-6-йодгексан (IV), выход 34%, т. кип. 85°/2 *мм*, 61°/0,32 *мм*, $n^{20}D$ 1,5232—1,5238. Из **IV** и NaC≡CH в жидком NH_3 получают I, т. кип. 69—70°/10 *мм*, 87—88°/21*мм*, $n^{20}D$ 1,4534—1,4542; Hg-соль (Ia), т. пл. 39—40°. К суспензии $LiNH_2$ (из 2,5 *г* Li) в 800 *мл* жидкого NH_3 приливают за 1 час р-р 50 *г* I в 125 *мл* эфира, перемешивают 4 часа, спустя ~ 12 час. прибавляют 350 *мл* диоксана, кипятят 1 час (в токе N_2) и медленно прибавляют 72 *г* $CH_2BrCH(OCH_3)_2$ в 85 *мл* диоксана. После 30-часового кипячения (в токе N_2) диоксан отгоняют, остаток выливают в воду, эфиром извлекают 10-хлор-1,1-диметоксидецин-3 (V), выход 30%, т. кип. 113°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4677—1,4687. 10-хлор-1,1-диэтоксидецин-3 получают из $CH_2BrCH(OC_2H_5)_2$ и Ia через Li-соль с выходом 33%, т. кип. 106—110°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4638. 3,75 *г* V в р-ре 12 *мл* петр. эфира гидрированием над 0,5 *г* Pd-Pb-катализатора (см. Lindlar, Helv chim. acta, 1952, **35**, 446) превращают (2 *ат*, ~ 20°, 2 часа) в 10-хлор-1,1-диметоксидецен-3 (VI), выход 95%, т. кип. 92—94°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4631. Кипячением 2 *г* с 30 *мл* насыщ. водн. р-ра винной к-ты (р-р А) (1 час) получают 10-хлордецен-3-аль, т. кип. 98°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4764; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 108,5° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 148° (из водн. сп.). Суспензию **VI** в р-ре А нагревают 30 мин. приблизительно при т-ре кипения (перемешивание током N_2) и перегоняют с паром под N_2 (3 часа). Дистиллят извлекают эфиром, экстракт упаривают в вакууме, остаток (~ 10 *мл*) прибавляют (в токе N_2) к р-ру *н*-$C_6H_{13}MgBr$ (из 8,7 *г* *н*-$C_6H_{13}Br$) в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, выдерживают под N_2 12 час. и выделяют 16-хлоргексадецен-9-ол-7 (выход 30%, т. кип. 126—148°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710), который при действии NaJ в ацетоне превращается в 16-йодгексадецен-9-ол-7 (VII), $n^{20}D$ 1,5052. Р-р 3,9 *г* $CH_2(COOCH_3)_2$ в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют к 0,53 *г* Na в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа под N_2, приливают р-р 6,4 *г* VII в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 20 час., получают 6,3 *г* диметилового эфира 10-оксигексадецен-7-илмалоновой к-ты (т. кип. 160—170°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4739), который гидролизуют 40 *мл* 3%-ного р-ра KOH в CH_3OH (24 часа) и декарбоксилируют при 120—160° в вакууме. Этерификацией 4 *г* образовавшейся смолы (CH_3OH, 1 *г* HCl-газа, 24 часа кипячения) получают 4 *г* II, т. кип. 157—160°/0,005 *мм*, т. зам. —20°, т. пл. от —17 до —15°, $n^{20}D$ 1,4632. Кипячением 0,26 *г* II с 2 *мл* 6%-ного р-ра KOH в CH_3OH (2,5 часа) получают **IIIa**, т. кип. 180°/0,005 *мм*, т. пл. 3°, $n^{20}D$ 1,4728. 87 *г* метилового эфира ацетилрицинолеиновой к-ты (т. кип. 180—185°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4549) (см. Rider, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 4130) кипятят 10 мин., со смесью 56 *г* KOH, 25 *мл* воды и 250 *мл* CH_3OH и перекристаллизовывают из ацетона при —50°, получают III, т. кип. 180°/0,005 *мм*, т. пл. 5° (γ-форма), 7—8° (α-форма), $n^{20}D$ 1,4717; метиловый эфир, т. пл. —4° (из ацетона при —50°), $n^{20}D$ 1,4629. При окислении 60 *г* III в 150 *мл* CH_3COOH р-ром 14,5 *г* CrO_3 в 10 *мл* воды и 100 *мл* CH_3COOH (14—15°) образуется 7 *г* 12-кетооктадецен-9-овой к-ты, т. пл. 38—39° (из 80%-ного сп. и петр. эф.), которую восстанавливают при 5° действием 2 *г* KBH_4 в 200 *мл* CH_3OH. Через 2 часа добавляют еще 2 *г* KBH_4 (2 часа, 16°), подкисляют HCl (к-та), получают IIIa, т. пл. 23—24,5° (из эф.-петр. эф. при —30°), $n^{20}D$ 1,4716, $n^{25}D$ 1,4702; метиловый эфир, т. кип. 166°/0,1 *мм*, т. пл. —13,5° (из ацетона при —50°), $n^{20}D$ 1,4631. Гидролиз II р-ром KOH в водн. CH_3OH (6 мин. кипячения) также дает **IIIa**. Эфирный р-р C_2H_5MgBr (**VIII**) (из 27 *г* C_2H_5Br) приливают к р-ру 29 *г* **I** в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа, обрабатывают при 0° 16 *г* сухого CH_2O, выдерживают (3 часа, 0° и ~ 12 час. ~20°), выход 9-хлорнонин-2-ола-1 (IX) 66%, т. кип. 113°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760; при окислении MnO_2 дает 9-хлорнонин-2-аль; семикарбазон, т. пл. 88° (из водн. сп.). Смесь 15 *г* IX, 1 *мл* C_5H_5N и 15 *мл* эфира перемешивают с 11,7 *г* PBr_3 в 7 *мл* эфира (~ —10°, 1 час), нагревают (2 часа, 100°), выделяют 1-бром-9-хлорнонин-2 (X), выход 75%, т. кип. 99—102,5°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5089. По р-ции Реформатского из **X**, *н*-$C_6H_{13}CHO$ (**XI**) и Zn в C_6H_6 (80°) синтезируют $Cl(CH_2)_6C(=C=CH_2)CH(OH)(CH_2)_5CH_3$, т. кип. 130—134°/0,02 *мм*, не затвердевает при —70°, $n^{20}D$ 1,4807. Последний переводят в соответствующий йодид, который малоновым синтезом с последующим гидролизом и декарбоксилированием превращают в жидкую к-ту, содержащую по данным **ИК**-спектра ($\lambda_{макс}$ 5,1 μ, 11,8 μ) алленовую группировку. К р-ру **VIII** (из 15,3 *г* C_2H_5Br) в 75 *мл* эфира приливают 14,5 *г* **I** в 25 *мл* эфира, кипятят 2 часа, добавляют р-р 16 *г* **XI** в 50 *мл* эфира (40 мин.), перемешивают 5 час. при 0° и выдерживают 12 час. при ~ 20°, разлагают р-ром NH_4Cl, выделяют 19,9 *г* 15-хлорпентадецин-8-ола-7 (XII), т. кип. 128—129°/0,01 *мм*, т. пл. от —3 до —1,5°, $n^{20}D$ 1,4737. Из **XII** и NaJ в ацетоне получают 13 *г* 15-йодпентадецин-8-ола-7, который кипятят 48 час. с 5 *г* NaCN в 30 *мл* спирта и 7 *мл* воды под N_2. Сырой нитрил (9,3 *г*) гидролизуют 10 *г* KOH в 15 *мл* воды и 100 *мл* спирта (48 час. кипячения под N_2) в 10-оксигексадецин-8-овую к-ту (**XIII**), т. пл. 35° (из ацетона); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 66° (из водн. сп.). 1,12 *г* **XIII** в 100 *мл* спирта гидрируют H_2 над 0,1 *г* Pt (из PtO_2) (5 *ат*, ~20°, 3 часа), выход 10-оксигексадекановой к-ты (**XIV**) 1,10 *г*, т. пл. 71—72° (из бал.); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 98—99° (из водн. сп.). Кипячением 0,5 *г* **XIV** с 5 *мл* HBr (*d* 1,5) и H_2SO_4 (3 часа) с последующим восстановлением образующейся бромкислоты Zn-пылью в CH_3COOH получают 0,1 *г* *н*-$C_{15}H_{31}COOH$, т. пл. 61,5—61,8° (из петр. эф. при 0°). Часть X см. J. Chem. Soc., 1952, 5032. О. Н.

50232. Эксперименты в области фтиоцерина. Часть II. Синтез (+)-6-метокси-6-метилнонановой кислоты. Льюис, Полгар (Experiments relating to phthiocerol. Part II. Synthesis of (+)-6-methoxy-6-methyl-

nonanoic acid. L e w i s J. W., P o l g a r N.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 102—105 (англ.)

Описан синтез (+)-6-метокси-6-метилнонановой к-ты (I) — предполагаемого продукта окисления (II) фтиоцерина (РЖХим, 1957, 74592). Из хлорангидрида 2-метокси-2-метилпентановой к-ты (III к-та) и $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ был получен метиловый эфир 4-метокси-4-метил-3-кетопентановой к-ты (**IV**), Na-соль которого дала при конденсации с $CH_2JCH_2COOC_2H_5$ (V) и последующем кетонном расщеплении 6-метокси-6-метил-5-кетононановую к-ту (**VI**). Восстановление **VI** в I по Кижнеру или действием скелетного Ni на тиоацеталь VI не удалось. I была получена только при гидрировании лактона (+)-$CH_3(CH_2)_2CCH_3(OCH_3)C{=}$ $=CH(CH_2)_2COO$ [(+)-**VII**]. Полученная I отличалась от II по т-ре плавления, ИК-спектру и рентгенограмме S-бензилтиурониевой соли. Бисульфитное производное пентанона-2 (**VIII**) (из 400 *г* **VIII**) перемешивают 1 час при 0° с р-ром KCN и извлекают эфиром циангидрин VIII (IX), выход 78%, т. кип. 102°/19 *мм*, $n^{18}D$ 1,4207. 1,5 моля **IX**, 56 *г* CH_3OH, 100 *мл* петр. эфира и 100 *мл* эфира насыщают HCl-газом при 0°. Через 12 час. (0°) осадок обрабатывают водой и извлекают эфиром 91 *г* $CH_3(CH_2)_2CCH_3(OH)COOCH_3$ (**X**), т. кип. 70—70,5°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4193. 32,5 *г* X кипятят с 50 *мл* CH_3J и 78 *г* Ag_2O 7 час., р-р экстрагируют $CHCl_3$, отгоняют $CHCl_3$, повторяют операцию 2 раза, затем кипятят продукт р-ции с 8%-ным р-ром KOH в водн. CH_3OH и извлекают эфиром смесь III и X. После окисления этой смеси (13 *г*) $Pb(OCOCH_3)_4$ (60°, бзл., 3 часа) выделяют **III** (6 *г*), т. кип. 117°/25 *мм*, восстанавливается $LiAlH_4$ в 2-метокси-2-метилпентанол-1, т. кип. 95—98°/45 *мм*. К 0,95 *г* смеси III + X в 10 *мл* ацетона прибавляют 2,2 *г* хинина, фильтрат оставляют на 12 час., соль хинина и III кристаллизуют из ацетона. Разложение соли разб. HCl дает (+)-III, $[\alpha]^{15}D$ +24,30°. Хлорангидрид **III** (из 10,15 *г* III и $SOCl_2$ в бзл.+ пиридин при 0°) кипятят 1 час с Na-солью 10,4 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, продукт р-ции обрабатывают р-ром 2,1 *г* Na в CH_3OH 6 час. при 20° и выделяют 7,2 *г* **IV**, т. кип. 123—125°/24 *мм*, $n^{17}D$, 1,4363. (+)-III дала (+)-**IV**, $[\alpha]^{20}D$ +16,57°. 7,07 *г* **IV** кипятят с 7,95 *г* V, 10 *г* K_2CO_3 и 70 *мл* **VIII** 18 час., извлекают эфиром, вытяжку упаривают в вакууме, остаток выдерживают 18 час. с 10 *г* KOH в водн. CH_3OH и выделяют 3,12 *г* **VI**, т. кип. 185—190°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525. Из (+)-**IV** так же получена (+)-**VI**, т. кип. 138—139°/0,9 *мм*, $[\alpha]^{19}D$ +20,2° (*с* 10,07; эф.). 2 *г* **VI** кипятят 18 час. с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* CH_3COONa, выливают в воду, извлекают эфиром 1,4 *г* **VII**, т. кип. 145—147°/14 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4691. (+)-**VII**, $[\alpha]^{19}D$ +19,5 (*с* 9,25; сп.), гидрируют в спирте над PtO_2, получают I, т. кип. 190—200°/15 *мм* (т-ра бани), $n^{22,5}D$ 1,4428, $[\alpha]^{20,5}D$ +2,8° (*с* 6,38; эф.), S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 135°.

Г. Кондратьева

50233. *н*-Бутилиден-*бис*-ацетоуксусный эфир. С е л и с к о (*n*-Butyliden-*bis*-acetessigester. S e l i s k o O.), Ernährungsforschung, 1957, **2**, № 2, 364 (нем.)

К 100 *г* свежеперегнанного ацетоуксусного эфира и 30 *г* *н*-бутиральдегида при —20° — (—10°) добавляют 6 раз через каждый час по 0,5 *мл* пиперидина или диэтиламина, выдерживают 6—7 дней при —18 — (—20°) и несколько дней при 20°, выделяют C_3H_7CH-$[CH(COCH_3)COOC_2H_5]_2$ (I), выход 12%, т. пл. 103—104° (из лигр.). I с 1 молем NH_2OH дает монооксим, т. пл. 187°.

И. Цветкова

50234. Исследования в области биосинтеза. Часть XII. Синтез этилового эфира 4-формил-3-метилбутен-3-овой кислоты. Б е р ч, П р а й д, С м и т (Studies in relation to biosynthesis. Part XII. The synthesis of ethyl 4-formyl-3-methylbut-3-enoate. B i r c h A. J., P r i d e E., S m i t h H e r c h e l), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5096—5097 (англ.)

Взаимодействием $(CH_3O)_2CHCH_2COCH_3$ (I) с C_2H_5-$OC{\equiv}CMgBr$ (II) синтезирован $(OCH_3)_2CHCH_2C(CH_3)$-$(OH)C{\equiv}COC_2H_5$ (III). Гидролиз III разб. минер. к-тами и гидрирование тройной связи дает продукт, содержащий в основном $CHOCH_2C(OH)(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**IV**). Перегонка **IV** над смесью винной к-ты и $AlPO_4$ приводит к $CHOCH{=}C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**V**), структура которого доказана ИК-спектром. К **II** (из 9,25 *г* $CH{\equiv}$ $\equiv COC_2H_5$ и 16,4 *г* C_2H_5MgBr) в 100 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) добавляли 30 мин. 10 *г* I в 50 *мл* ТГФ при 0° в токе N_2, через 4 часа (20°) смесь выливали на лед, водн. слой экстрагировали эфиром. Эфирный р-р присоединяли к органич. слою, промывали, упаривали, фракционированной перегонкой в токе N_2 получен **IV**, т. кип. 88°/0,6 *мм*. 8 *г* **IV** встряхивают при нагревании (100°, 5 мин.) с 0,2 н. H_2SO_4, нейтрализуют $NaHCO_3$. После обработки эфиром продукт нагревали (160° т-ра бани, 10 мин.) с 0,4 *г* безводн. винной к-ты и 0,4 *г* H_3PO_4 при пониженном давлении, перегонкой получен **V**, т. кип. 67,5°/5 · 10^{-2} *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147° (из сп.). Ч. XI см. РЖХим, 1958, 50551.

В. Т.

50235. Синтез эфиров левулиновой кислоты из 1,3-дихлорбутена-2. В а р д а н я н С. А., А г а д ж а н я н Ц. Е., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, **10**, № 5, 341—345 (рез. арм.)

В продолжение прошлых работ (см. Варданян С. А., Ж. прикл. химии, 1952, **25**, 1322) синтезированы CH_3-$CO(CH_2)_2COOR$ (I) по схеме: $CH_3CCl{=}CHCH_2CN$ (II) + + ROH → $CH_3CCl{=}CHCH_2CCl(NH_2)OR \cdot HCl$ → $CH_3CCl{=}$ $=CHCH_2C({=}NH)OR \cdot HCl$ → $CH_3CCl{=}CHCH_2COOR$ (III) → → I. При этом частично происходит лактонизация I с образованием $CH_3C(OR)CH_2CH_2COO$ (цикл). К 120 *мл* безводн. ROH, насыщ. HCl-газом, приливают 0,13 моля II и 0,13 моля воды, кипятят 15 мин., после охлаждения добавляют 250 *мл* воды, извлекают эфиром, перегонкой в вакууме получены III (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{18}D$, d_4^{18}): CH_3 59,06, 61—63/15, 1,4538, 1,1350; C_2H_5, 66,27, 111—114/56, 1,4545 (при 17°), 1,0741 (при 17°); C_3H_7, 66,64, 86—89/6, 1,4504 (при 15°), 1,0451 (при 15°); *н*-C_4H_9, 65,3, 116—118/16,5, 1,4505, 1,0310; *изо*-C_4H_9, 67,61, 109—111/20, 1,4460, 1,0232; *изо*-C_5H_{11}, 69,5, 121—124/14, 1,4498, 1,0121. К 25 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° и размешивании прибавляют 0,08 моля III, через 12 час. (20°) реакционную смесь выливают на лед, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают 4%-ным р-ром щелочи и водой, перегонкой выделяют I (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С), d_4 (т-ра в °С), т. пл. семикарбазона в °С): CH_3, 16,63, 85—86/14, 1,4225 (20), 1,0495 (20), 142—144; C_2H_5, 30,03, 103—104/22, 1,4234(15), 1,0198(15), 149—150; C_3H_7, 30,64, 83—86/3, 1,4316 (17), 1,0059 (17), 128—129; C_4H_9, 40,7, 117—120/16, 1,4340 (13), 0,9975 (13) 94—96; *изо*-C_4H_9, 44,8, 119—123/21, 1,4280 (18), 0,9794 (18), 103—105; *изо*-C_5H_{11}, 29,07, 111—114/5, 1,4356 (14) 0,9806 (14), 86—87.

В. Тынянкина

50236. Взаимодействие диацетилена с некоторыми гидроксилсодержащими соединениями. Ш о с т а к о в с к и й М. Ф., Б о г д а н о в а А. В., К р а с и л ь н и к о в а Г. К., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1250—1253

Реакцией диацетилена (I) со спиртами ROH (всюду **а** R = C_4H_9, **б** R = *цикло*-C_6H_{11}, **в** R = $C_{10}H_{17}$) в присутствии 2%-ного спирт. KOH при нагревании (90—110°) синтезированы этинилвиниловые эфиры $CH{\equiv}CCH{=}$ $=CHOR$ (II). II в избытке ROH и при повышенной т-ре (> 130°) переходят в $CH_3C{\equiv}CCH(OR)_2$ (III). Получены II и III (приведены в-во, мол. отношение ROH : I, т-ра р-ции в °С, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIа**, 3 : 1, 100—110 60, 60—60,5/11 (144°), 1,4702, 0,8662; **IIIа**, 4 : 1, 120—125, 25,6, 105/11, 1,4398, 0,8758; **IIб**, 5 : 1, 95—98, 40, 85,8/8,5, 1,5035, 0,9463; **IIIб**,

5 : 1, 130—137, 30,5, 125,5—126/3, 1,4890, 0,9852; **IIв**, 3 : 1, 90—95, 60, 130,5/4,5, 1,5268, 0,9945. **IIIв** не выделен, вероятно, из-за его неустойчивости. Бутин 2-диол-1,4 обрабатывают $SOCl_2$ при —15° — (+10°) 12 час., нагревают до 60°, при ⩽ 110° отгоняют дихлорбутан, выход 70%. 24 *г* последнего, 30 *г* этаноламина и 50 *г* спирта нагревают до 70—75° в токе N_2, добавляют по каплям 80 *мл* 40%-ного NaOH, выход **I** 50%. К смеси 4,1 *г* **IIa** и 4,6 *г* C_4H_9OH добавляют 1 каплю конц. H_2SO_4, нейтрализуют, выделяют **IIIa**, выход 55%, т. кип. 103—104°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400, d_4^{20} 0,8764. **IIв** при гидролизе 10%-ной H_2SO_4 (80°, 1 час) дает β-декалол, выход 85%, бутин-1-аль-4, выделенный в виде семикарбазона, т. пл. 120°, и триацетилбензол, т. пл. 164°. Частичным гидрированием **II** над Pd получен $CH_2{=}CHCH{=}CHOR$ (**IV**), а исчерпывающим над Pt получен C_4H_9OR (**V**); из **III** в этих условиях синтезированы $C_4H_8(OR)_2$ (**VI**) (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IVв**, 80, 110,4/2, 1,5040, 0,9533; **Va**, 80, 61—62/51, 1,4002 (15°), 0,7783 (15°); **Vб**, 89, 193—194, 1,4380, 0,8651; **Vв**, 82, 133—134,5/10, 1,4772, 0,9265; **VIa**, 75, 138—139, 1,4153, 0,8432; **VIб**, 78,6, 120—121/3,5, 1,4665, 0,9397. Бромированием **IIa** в CCl_4 (прибавление Br_2 при —10°, перемешивание 2 часа при 20°) получен 1-бутокси-1,2, 3,4-тетрабромбутен-2 (**VII**), выход 88,2%, т. пл. 59—60° (из петр. эф.). Гидролиз **VII** (20°, 1 час) дает 1,2,3-трибромкротоновый альдегид, выход 87,4%, т. кип. 137—138°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6540, d_4^{20} 2,6150 (?). И. Цветкова

50237. Перемещение двойной связи в метилолеате при гидрировании. **Кнегтел, Булхаувер, Телс, Ватерман** (Shifting of the double bond in methyl oleate during hydrogenation. Knegtel J. T., Boelhouwer C., Tels M., Waterman H. I.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 7, 336-337 (англ.)

При гидрировании метилолеата (**I**) над Ni (кизельгур при 180° и 1 *ат*) двойная связь перемещается в равной степени как в сторону СООН-группы, так и от нее. При озонировании частично гидрированного **I** образуются поэтому равные кол-ва дикарбоновых к-т с числом атомов С больше и меньше 9. Окисление $KMnO_4$ в лед. CH_3COOH дает неправильные данные вследствие разложения в реакционной среде полученных низших дикарбоновых к-т. К. Пузицкий

50238. Моноокись метилового эфира линолевой кислоты и ее свойства. **Пигулевский Г. В., Найденова И. Н.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 234—238

С целью получения $CH_3(CH_2)_4\underline{CHOCH}CH_2CH{=}CH$-$(CH_2)_7COOCH_3$ (**I**) метиловый эфир линолевой к-ты (**II**, к-та **III**) окисляли гидроперекисью ацетила (**IV**). Структура **I** доказана образованием окиси ноненовой к-ты (**V**) и азелаиновой к-ты (**VI**) при окислении **I** $KMnO_4$ в ацетоне, а также получением окиси октадецен-6-овой-18 к-ты (**VII**) при гидрировании и омылении **I**. При каталитич. гидрировании **I** обнаружена большая реакционная способность двойной связи. Взаимодействием тетрабромида **III** (т. пл. 114,5°), Zn и пиридина с соотношением 1 : 1 : 2 получена **III**. Этерификация **III** в присутствии CH_3OH, насыщ. HCl-газом, дает **II**, выход 45,2% (на взятый бромид), т. кип. 196—197°/8 *мм*. К 58 *г* **II** в 300 *мл* эфира прибавляют 200 *мл* эфирного р-ра **IV** (получен из борноуксусного ангидрида), через 45 час. перегонкой выделяют **I**, т. кип. 195—197°/6 *мм*, 173—175°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, d_4^{20} 0,9376. Омылением **I** получена моноокись **III**, т. пл. 18—19°, растворимая в CH_3OH, спирте и петр. эфире. К суспензии 1,8 *г* $NaHCO_3$ в 150 *мл* ацетона приливают 8,7 *г* моноокиси **III**, затем при охлаждении и встряхивании прибавляют порциями 40,5 *г* $KMnO_4$ до исчезновения окраски, отгоняют ацетон, остаток промывают 5%-ным KOH. Соединенные промывные воды упаривают до 200 *мл*, подкисляют H_2SO_4, экстрагируют эфиром, упаривают, обрабатывают водяным паром, остаток обрабатывают горячей водой, а затем эфиром, из сконцентрированного водн. р-ра (50 *мл*) выделяют **VI**, т. пл. 105,8°. Из упаренного эфирного экстракта после нейтрализации NH_3 и добавления $BaCl_2$ выделена Ва-соль **V**. 2,2359 *г* **I**, 10 *мл* спирта и 0,103 *г* PtO_2 встряхивают в атмосфере H_2 при 18° и 774 *мм*, выделяют **VII**, т. кип. 190,5—191°/ /7 *мм*, $n^{20}D$ 1,45307, d_4^{20} 0,9319. 0,98 *г* **VII** и 10 *мл* конц. р-ра NH_3 нагревают в ампуле 10 час. при 120°, реакционную смесь оставляют 48 час. на воздухе (~20°), при охлаждении выделяют из спирта оксиаминостеариновую к-ту, т. пл. 84—85°. В. Тынянкина

50239. Синтез малеинового ангидрида посредством каталитического окисления циклопентадиена. **Мацумото, Мацуда** (Matumoto Kitaro, Matuda Tsuneo), Кору тару, Coal Tar, 1957, **9**, № 4, 166—172 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1958, 17820) проводилось исследование окисления циклопентадиена (**I**) воздухом до малеинового ангидрида в присутствии катализатора V_2O_5/MoO_3, 1 : 1, нанесенного на карборунд или кизельгур (4—16 меш). При конц-ии **I** до 0,5 мол.% выход малеиновой к-ты (**II**) не зависит от конц-ии **I**; выше 1 мол.% выход **II** быстро падает. В пределах 420—520° и прочих равных условиях выход **II** не зависит от т-ры, вне этой границы наблюдается некоторое снижение выхода. При увеличении скорости пропускания воздуха вплоть до 10 000 *мл/час/мл* выход **II** повышается, выше этого предела скорость пропускания воздуха не влияет на выход **II**. Увеличение длины слоя катализатора также приводит к некоторому увеличению выхода **II**. Окисление C_6H_6 в аналогичных условиях также дает **II**, однако максим. выход достигает лишь 66,5%. Уменьшение величины зерен носителя приводит к увеличению выхода **II**. При одинаковом размере частиц носителя (карборунд или кизельгур) и прочих равных условиях выход **II** не зависит от природы носителя. Максим. выход **II** (96%) получен при проведении **I** со скоростью 2,3 *г/час* (мол.% 0,32), скорость воздуха 264 *л/час*, отношение воздух : **I** = 116 *л* : 1 *г*, т-ра 470°. Л. Яновская

50240. Реакция присоединения нитроалканов к соединениям, содержащим активированную двойную связь. **Новиков С. С., Корсакова И. С., Бабиевский К. К.**, Успехи химии, 1957, **26**, № 10, 1109—1124

Рассмотрены р-ции присоединения нитроалканов к α,β-ненасыщ. кетонам, альдегидам и нитрилам, к эфирам α,β-ненасыщ. к-т, к ненасыщ. сульфонам и нитроалкенам. Библ. 68 назв. К. Пузицкий

50241. Реакции димера окиси азота и йода с олефинами и ацетиленами. **Стивенс, Эммонс** (The reaction of dinitrogen tetroxide and iodine with olefins and acetylenes. Stevens Travis E., Emmons William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 338—341 (англ.)

Реакция NO_2 и олефина в присутствии NO_2Cl, Cl_2 или NOCl приводит к увлечению Cl промежуточным радикалом нитроалкила с образованием 1-нитро-2-хлоралкана. Взаимодействием N_2O_4 с олефинами в эфире в присутствии J_2 получены с хорошим выходом β-нитроалкилйодиды (**I**) по схеме: $[\diagdown C{-}C(NO_2)<] + J_2 \rightarrow\ >C(J){-}C(NO_2)< + J$. К эфирному р-ру олефина и избытка J_2 в атмосфере N_2 медленно добавляют N_2O_4, что способствует образованию нитроалкильных радикалов в присутствии большого избытка J_2. Толан (**II**) с N_2O_4 в присутствии J_2 дает α-нит-

ро-α'-йодстильбен (III), в котором *транс*-изомер преобладает над *цис*-изомером. III с NaN_3 дает 75% 3,4-дифенилфуроксана, т. пл. 113—115°. Аналогично из фенилацетилена (IV) образуется один изомер, имеющий в *транс*-положении C_6H_5 и NO_2. Дегидрогалогенированием I получены α-нитроолефины. В р-р 30 *мл* пропилена и 0,25 моля J_2 в 200 *мл* эфира при 0° пропускают 0,15 моля N_2O_4 (в виде NO_2) в атмосфере N_2 2 часа, через 1 час (0°) промывали реакционную смесь 15%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$, затем $NaHCO_3$ и водой, упаривали при 20°/30 *мм*, перегонкой получен 1-нитро-2-йодпропан, выход 70%, т. кип. 40°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5374. Аналогично получены I (приведены исходное в-во, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, полученное в-во выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, $n^{20}D$), $C_2H_5CH{=}CH_2$, 3, 0, $C_2H_5CHJCH_2NO_2$, 62, 47/0,4, 1,5295; $CH_2{=}CHCOOCH_3$, 6, 25, $NO_2CH_2CHJCOOCH_3$ (**V**), 75, 84/0,3, 1,5284; *транс*-стильбен, 3, 0, $C_6H_5CHJCHNO_2C_6H_5$ (VI), 96, 147—148 (разл.; из C_6H_6-лигр.), —; *цис*-стильбен, 3, 0, **VI**, 63, 145—146 (разл.); камфен, 3, 5, 3-нитрометил-3-йодкамфенилан (**VII**), 50, 119—120, —; **II**, 6, 20, *транс*-III, 66, 176—177 (из лигр.), и *цис*-III, 15%, т. пл. 113—114° (из лигр.), —; **IV**, 4, 10, α-йод-β-нитростирол, 86, 49—50, —. Эфирный р-р 5 *г* **V** с CH_3COONa кипятят 1 час, получено 1,4 *г* $CH_3COOCH{=}CHNO_2$, т. пл. 37—38°. 2 *г* VII встряхивают с 25 *мл* 5%-ного NaOH и 25 *мл* спирта 1 час, к смеси добавляют по каплям охлажд. 15%-ную H_2SO_4, экстрагируют эфиром, упаривают и хроматографией на силикагеле выделяют *d,l*-ω-нитрокамфен, выход 81%, т. пл. 63—64°. Смесь 1,6 *г* VI и 1,5 *мл* пиридина в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа, охлаждают, промывают HCl-к-той и водой, выделяют *цис*- и *транс*-стильбены, т. пл. 73—74 и 127—128° соответственно. Все т-ры плавления и кипения не исправлены.

В. Тынянкина

50242. **Действие азотной кислоты на 1,1,5-трихлорпентен-1 и 1,1-дихлорпентен-1. Захаркин Л. И.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 9, 1064—1071

Действием HNO_3 на 1,1-дихлорпентен-1 (I) получены масляная (II) и α-хлорвалериановая к-ты (III), 1,1,1,2-тетрахлорпентан (**IV**), 1,1,1-трихлор-2-нитропентан (**V**) и 1,1-дихлор-1,2-динитропентан (**VI**). Аналогично протекает р-ция с 1,1,5-трихлорпентеном-1 (**VII**). NO_2Cl присоединяется к **I** с образованием **V, IV** и **VI**. Аналогично протекает р-ция с **VII. V** превращен в этиловый эфир α-нитровалериановой к-ты (**VIII**), восстановлением которого получена α-аминовалериановая к-та (IX). К 50 *г* I при 60° по каплям прибавляют 50 *г* HNO_3 (*d* 1,495), нагревают (80—85°, 30 мин.), разбавляют водой, из хлороформенного экстракта содой извлекают 2,1 *г* II (анилид, т. пл. 95—96°) и 5,2 *г* **III**, т. кип. 104—105°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4402, d_4^{20} 1,1372; анилид, т. пл. 63—64°. Из $CHCl_3$-р-ра получены: 14,1 *г* **IV**, т. кип. 68—69°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4811, d_4^{20} 1,3335 (очищен обработкой $SnCl_2$ и HCl-к-той), 24,1 *г* **V**, т. кип. 86—87°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{20} 1,3680, и 11,6 *г* **VI**, т. кип. 104—105°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4757, d_4^{20} 1,4001. Аналогично из 150 *г* **VII** и 70 *мл* HNO_3 (1 час, 75—80°) выделяют 24,5 *г* α,δ-дихлорвалериановой к-ты, т. кип. 115—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4838; анилид, т. пл. 58—59° (из бзл.-петр. эф.); 67,5 *г* 1,1,1,5-тетрахлор-2-нитропентана (**X**), т. кип. 105—106°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5016, d_4^{20} 1,4925; 32 *г* 1,1,5-трихлор-1,2-динитропентана, т. кип. 113—114°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5035, d_4^{20} 1,5298, и 1,1,1,2,5-пентахлорпентана (**XI**), т. кип. 115—116°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5132, d_4^{20} 1,4802 [очищен обработкой $SnCl_2$ и HCl (к-той), причем получен α-кето-δ-хлорвалериановый альдегид, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—204° (из лед. CH_3COOH)]. При нагревании XI со спирт. р-ром $(C_2H_5)_2NH$ (100—110°, 6 час.) образуется 1,1,2-трихлор-5-диэтиламинопентен-1; оксалат, т. пл. 125—126° (из сп. + эф.). Смесь 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 120 *мл* конц. HCl (к-ты) и 22 *г* **X** нагревают (30—40 мин., 90—95°), упаривают, из р-ра остатка в воде после подщелачивания извлекают эфиром 1,1,1,5-тетрахлор-2-аминопентан [хлоргидрат, т. пл. 162—163° (из HCl-к-ты)], кипятят с C_6H_6 и получают хлоргидрат α-трихлорметилпирролидина, т. пл. 179—180° (из сп.-эф.), из которого выделено 10,5 *г* свободного основания, т. кип. 64,5—65°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5162, d_4^{20} 1,3870; оксалат, т. пл. 145—146° (из сп.-эф.); N-ацетильное производное, т. пл. 71—72° (из эф.-петр. эф.). Аналогично из 22 *г* **V**, 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 120 *мл* HCl (к-ты) получают 9,1 *г* 1,1,1-трихлор-2-аминопентана, т. кип. 72—73°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4816, d_4^{20} 1,2510; оксалат, т. пл. 136—137° (из сп.-эф.). 175 *г* **VII** и 1 *г* $FeCl_3$ насыщают при —2—0° NO_2Cl, получают 53 *г* **XI** и 115 *г* **X**. Так же из 100 *г* **I** и NO_2Cl получают 32 *г* **IV**, 62,6 *г* **V** и 10,3 *г* **VI**. 22 *г* **V**, 50 *мл* C_6H_6 и 15 *г* $(C_2H_5)_3N$ перемешивают 1 час при 50—60°, выделяют 14,5 *г* 1,1-дихлор-2-нитропентена-1 (**XII**), т. кип. 67,5—69,5°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4807, d_4^{20} 1,2935. К 6 *г* Na в 80 *мл* безводн. спирта при 0° прибавляют 13,1 *г* **XII**, кипятят 3 часа, упаривают, при растирании остатка с водой получают Na-соль ортоэтилового эфира α-нитровалериановой к-ты, т. пл. 150—151° (разл.; из воды), из которой HCl (к-той) выделяют 9,2 *г* **VIII**, т. кип. 89—90°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4268, d_4^{20} 1,0686. **VIII** так же получен из **V**. 6 *г* **VIII** кипятят 3 часа с 20 *г* Sn и 120 *мл* HCl (к-ты), упаривают, р-р остатка в воде насыщают H_2S, из фильтрата слабо подщелоченного NH_3 на катионите СДВ выделяют 2,4 *г* **IX**.

И. Котляревский

50243. **Синтез аминокислот алифатического ряда из производных тиофена. II. Синтез β-аминокислот. Гольдфарб Я. Л., Фабричный Б. П., Шалавина И. Ф.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 213—222

Конденсацией тиофенальдегидов общей ф-лы $SCR{=}CHCH{=}CCHO$ (I) с малоновой к-той (II) и CH_3COONH_4 синтезированы $SCR{=}CHCH{=}CCH(NH_2)CH_2COOH$ (III), из которых (или из их ацетильных производных) методом восстановительного обессеривания с помощью катализатора (К — скелетный Ni) получены $R(CH_2)_4CH(NH_2)CH_2COOH$ (**IV**). В качестве побочных продуктов выделены $SCR{=}CHCH{=}CCH{=}CHCOOH$ (**V**).

Из 46,2 *г* I (R = H), 46 *г* II и 131 *г* CH_3COONH_4 получена III (R = H), выход 41,2%, т. пл. 210—211° (из разб. сп.), хлоргидрат, т. пл. 170—171° (разл.), *n*-толуолсульфонильное производное, т. пл. 160° (из разб. сп.), и 13,3 *г* **V** (R = H). Смесь 32,2 *г* **I** (R = CH_3), 30,5 *г* **II** и 49 *г* CH_3COONH_4 в 100 *мл* спирта нагревают (6 час., 100°), добавляют 49 *г* CH_3COONH_4 и вновь нагревают (6 час., 100°), охлаждают, отделяют **III** (R = CH_3), к фильтрату добавляют 30 *г* CH_3COONH_4, нагревают (6 час., 100°), отгоняют спирт, разлагают 400 *мл* воды, извлекают эфиром, из водн. р-ра (через Cu-соль) выделяют еще **III** (R = CH_3), общий выход 33%, т. пл. 208° (разл., из воды), хлоргидрат, т. пл. 209—210°, ацетильное производное, т. пл. 143—144° (из разб. сп.). Из эфирного экстракта выделено 6,54 *г* **V** (R = CH_3), т. пл. 164—165° (из разб. сп.). При нагревании смеси **I** (R = CH_3), **II** и CH_3COONH_4 до 4 час. получают $SC(CH_3){=}CHCH{=}CCH{=}C(COOH)COONH_4$, т. пл. 182° (из разб. сп.), которая при дальнейшем нагревании с CH_3COONH_4 (18 час., 100°) дает **III** (R = CH_3). Аналогично из **I** (R = C_2H_5), **II** и CH_3COONH_4 (18 час., 100°) получена **III** (R = C_2H_5), выход 30,5%, т. пл. 203—204°, хлоргидрат, т. пл. 170—171° (из разб. HCl), *n*-толуолсульфонильное производное, т. пл. 127—128° (из разб. сп.), ацетильное производное (**VI**), т. пл. 129—130° (из разб. сп.), и **V** (R = C_2H_5), т. пл. 100—101° (из разб. сп.). При нагревании **I** (R = C_2H_5), **II** и CH_3-

$COONH_4$ (5 час., 100°) получают $SC(C_2H_5)=CHCH=$ $=CCH=C(COOH)COONH_4$ (VII), т. пл. 168—169° (из разб. сп.), свободная к-та, т. пл. 136—137°. Нагреванием VII с CH_3COONH_4 получают III (R = C_2H_5). Из тиофена, $(CH_3)_3CCl$ и $SnCl_4$ в CS_2 (РЖХим, 1955, 37295) получен 2-*трет*-бутилтиофен (VIII), выход 51%, т. кип. 161,8—162,8°, $n^{20}D$ 1,4982. К смеси 38 *г* N-метилформанилида и 25 *мл* $POCl_3$ прибавляют за 30 мин. при 35—40° 30 *г* VIII, перемешивают 3 часа при т-ре ~ 20°, выливают на лед, выделяют I [R = $(CH_3)_3C$], выход 97%, т. кип. 133°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,5462, дает два оксима, т. пл. 118—119° и 73—74° (из разб. сп.). Аналогично из I [R = $(CH_3)_3C$], II и CH_3COONH_4 (12 час. 100°) получена III [R = $(CH_3)_3C$], т. пл. 213° (разл., из воды), ацетильное производное (IX), т. пл. 105—106° (из разб. CH_3OH и диоксана), и V [R = $(CH_3)_3C$], т. пл. 140°. К р-ру 10 *г* III (R = H) в 200 *мл* воды и 50 *мл* конц. NH_4OH при 70° прибавляют 90 *г* K, перемешивают 9 час., выделяют IV (R = H), выход 79%, т. пл. 201—202 (из абс. сп.), хлоргидрат, т. пл. 115—116° (из конц. HCl), ацетильное производное, т. пл. 74,5—76° (из воды), *n*-толуолсульфонильное производное, т. пл. 94—95°. Нагревают 4,5 *г* IV (R = H), 20 *г* $CO(NH_2)_2$ и 50 *мл* воды (15 час., 100°), фильтруют, экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют HCl (к-та), выпаривают досуха, прибавляя периодически HCl (к-ту), остаток промывают водой, получают 3,1 *г* 4-*н*-бутилдигидроурацила, т. пл. 168°. Аналогично из III (R = CH_3) и из III (R = C_2H_5) действием K получены IV (R = CH_3), т. пл. 202—204° (разл., из сп.) и IV (R = C_2H_5), т. пл. 205° (*n*-толуолсульфонильное производное, масло). Нагреванием последних с $CO(NH_2)_2$ и выпариванием р-ра с HCl (к-той) получены, соответственно, 4-*н*-амилдигидроурацил, т. пл. 181—182° (из разб. сп.), и 4-*н*-гексилдигидроурацил, т. пл. 185—186°. К р-ру 9 *г* VI в 200 *мл* воды и 50 *мл* конц. NH_4OH при 70° прибавляют 45 *г* K, перемешивают 3 часа, выделяют ацетильное производное IV (R = C_2H_5), т. пл. 99—100,5°. Аналогично из 6 *г* IX и 36 *г* K (11 час., 70—75°), получено ацетильное производное IV [R = $(CH_3)_3C$], выход 55%, т. пл. 111—112° (из разб. CH_3OH), из которого кипячением (12 час.) с разб. HCl получен хлоргидрат IV [R = $(CH_3)_3C$], т. пл. 195—196° (разл., из разб. HCl); нейтр-цией последнего NaOH и подкислением CH_3COOH выделена свободная IV [R = $(CH_3)_3C$], выход 89%, т. пл. 197—198° (разл., из воды). Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 23190. В. Руденко

50244. О взаимодействии винилбутилового эфира с аминоуксусной кислотой и ее эфиром. Торгашина З. И., Артыш А. М., Научн. ежегодник Черновицк. ун-та, 1956 (1957), 1, № 2, 226—229

Исследовано взаимодействие $CH_2=CHOC_4H_9$ (I) с NH_2CH_2COOH (II) и $HCl \cdot NH_2CH_2COOC_2H_5$. В обычных условиях без катализатора при слабом нагревании р-ция не идет. В присутствии $AlCl_3$ I реагирует с II с образованием $CH_3CH(OC_4H_9)OCOCH_2NH_2$ (III) и $CH_2=CHOCOCH_2NH_2$ (IV). I и $HCl \cdot II$ дают $CH_2=CHNHCH_2COOC_2H_5$, выход 30%, т. кип. 87—90°/20 *мм*, *nD* 1,4098, d_4^{20} 1,2063. Обсуждается механизм р-ции. 0,2 моля I, 0,1 моля II и 0,001 моля $AlCl_3$ нагревают 1,5 часа при 130°, через 12 час. (20°) обычной обработкой выделяют 30% IV, т. кип. 98—100°/50 *мм*, *nD* 1,4350, d_4^{20} 0,8738, и 25—27% III, т. кип. 127—129°/50 *мм*, *nD* 1,5215, d_4^{20} 1,0919. Окислением III $KMnO_4$ получена HCOOH. В. Тынянкина

50245. Продукты аминолиза 1-хлорбутен-3-ола-2, 2-хлорбутен-3-ола-1 и 1,2-эпоксибутена-3. Блик, Бил (Aminolysis products of 1-chloro-2-hydroxy-3-butene, 1-hydroxy-2-chloro-3-butene and 1,2-epoxy-3-butene. Blicke F. F., Biel John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5508—5512 (англ.)

При кипячении 1-хлорбутен-3-ола-2, 2-хлорбутен-3-ола-1 (I) или 1,2-эпоксибутена-3 (II) с $(C_2H_5)_2NH$ в присутствии воды образуется 1-диэтиламинобутен-3-ол-2 (III), выход 81—85%, т. кип. 82—84°/28 *мм*, 71—72°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4445; хлоргидрат, т. пл. 86—88° (из эф.-ацетона); йодметилат, т. пл. 103—104° (из ацетона); бромаллилат, т. пл. 123—126°; хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 100—105°. Эти р-ции значительно ускоряются в присутствии $C_6H_5SO_3H$. Аналогично, из II, пиперидина (или диметиламина), воды и $C_6H_5SO_3H$ (4 часа, кипячение) получен 1-пиперидинобутен-3-ол-2, выход 86%, т. кип. 67—68°/4 *мм;* хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 179—181°, или 1-диметиламинобутен-3-ол-2 (IV), выход 81%, т. кип. 67—68°/32 *мм;* бромгидрат, т. пл. 90—92° (из ацетона); хлорметилат, т. пл. 141—143°; ацетат, т. кип. 67—73°/15 *мм*; хлорметилат ацетата, т. пл. 164—166°; хлорбензилат ацетата, т. пл. 136—138°; хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 154—156°. При гидрировании III с Pt (из PtO_2) в разб. (1 : 1) HCl при ~ 3 *ат* H_2 получен 1-диэтиламинобутанол-2, выход 80%, т. кип. 70—72°/17 *мм;* бромгидрат, т. пл. 83—84° (из ацетона-эф.); хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 111—113°; хлоргидрат *n*-нитробензоата, т. пл. 149—150°; хлоргидрат *n*-аминобензоата, т. пл. 168—169°. Аналогично, гидрированием III получен 1-диметиламинобутанол-2 (V), выход 80%, т. кип. 71—73°/42 *мм;* хлорметилат, т. пл. 177—178°; ацетат, т. кип. 82—84°/33 *мм*; хлорметилат ацетата, т. пл. 150—152°. Кипячением V с $SOCl_2$ в $CHCl_3$ получен хлоргидрат 1-диметиламино-2-хлорбутана, выход 60%, т. пл. 178—179°. Из I и безводн. вторичных аминов в результате аллильной перегруппировки получены 4-диметиламино-(VI), 4-диэтиламино-(VII) и 4-пиперидинобутен-2-ол-1 (VIII). 42,8 *г* I обработано 54 *г* $(CH_3)_2NH$ (12 час., 20° и 2 дня, 80°), получен VI, выход 46%, т. кип. 72—73°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4633; хлорметилат, т. пл. 118—119°; ацетат, т. кип. 36—37°/15 *мм*; хлорметилат ацетата, т. пл. 95—97°. Одновременно выделено 19 *г* в-ва, т. кип. 33—36°/4 *мм*, вероятно, IV. Аналогично из I и $(C_2H_5)_2NH$ синтезирован VII, т. кип. 86—89°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700; бромгидрат, т. пл. 82—84° (из ацетона); йодметилат, т. пл. 58—60°; бромгидрат бензгидрилового эфира, т. пл. 88—89°; хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 92—94°; бромгидрат дифенилацетата, т. пл. 121—122°, а из I и пиперидина (1 час, 100°) синтезирован VIII, т. кип. 102—105°/3 *мм*; йодметилат, т. пл. 84—86°. Гидрированием VI получен $(CH_3)_2N(CH_2)_4OH$ (IX), выход 64%, т. кип. 68—70°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4416; хлорметилат, т. пл. 153—154°; йодметилат, т. пл. 131—132°; ацетат, т. кип. 73—74°/15 *мм*; хлорметилат ацетата, т. пл. 117—118°. Действием $SOCl_2$ (1,5 часа, кипячение) IX превращен в $Cl(CH_2)_4N(CH_3)_2 \cdot HCl$, т. пл. 110—112° (из ацетона). Гидрированием VII получен $(C_2H_5)_2N(CH_2)_4OH$, т. кип. 102—104°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4475; хлоргидрат дифенилацетата, т. пл. 113—115°. Смесь 5,3 *г* I, 4,1 *мл* пиридина, 13,9 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятили 12 час., выделено 11,3 *г* $(C_6H_5)_3COCH_2CHCl$-$CH=CH_2$ (X), т. пл. 84—86° (из петр. эф.). При нагревании (5 час., 100°) 10,5 *г* X, 22,2 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 40 *мл* C_6H_6 с последующей обработкой спирт р-ром HCl получен $(C_6H_5)_3COCH_2CH=CHCH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ (XI), выход 63,5%, т. пл. 189—190° (из ацетона-*изо*-C_3H_7OH). Другим путем XI синтезирован из VII и $(C_6H_5)_3CCl$. Действием Br_2 в $CHCl_3$ на $III \cdot HBr$ получен CH_2BrCH-$BrCHOHCH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$ (XII), выход 63%, т. пл. 94—96° (из ацетона-эф.). Аналогично, из $VII \cdot HBr$ получен диастереоизомер XII, выход 52%, т. пл. 88—89° (из ацетона-эф.). К р-ру 11,5 *г* XII в 50 *мл* абс. спирта при т-ре < 10° прибавлен р-р 1,7 *г* KOH в 10 *мл* абс. спирта, получен бромистый 1,1-диэтил-3-окси-4-бромпирролидиний (XIII), выход 80%, т. пл. 127—128° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично, диастереоизомер XII

превращен в диастереоизомер XIII, т. пл. 104—106° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.). А. Берлин

50246. Получение 4-аминобутанолов-1 и некоторых производных, представляющих фармакологический интерес. Лансфорд, Мерфи, Роз (Preparation of 4-amino-1-butanols and some derivatives of pharmacological interest. Lunsford Carl D., Murphey Robert S., Rose Edward K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1225—1228 (англ.)

4-Алкиламино- и 4-диалкиламинобутанолы-1 синтезированы восстановлением $LiAlH_4$ продуктов р-ции эквимолярных кол-в бутиролактона (I) и RNH_2 или R_2NH. Восстановление продуктов взаимодействия I с 2 молями аминов приводит к N,N′-*симм*-замещ. путресцинам. Заменив I пропиолактоном (II), можно получить 3-аминопропанолы. Синтезированы 3,4,5-триметоксибензоаты (ТМБ), дифенилацетаты (ДФА) и бензгидриловые эфиры аминоспиртов. Исследовано фармакологич. действие их солей. 0,8 моля I и 0,8 моля $(н\text{-}C_4H_9)_2NH$ нагревают 4 часа при 150°, растворяют в эфире и прибавляют к 0,68 моля $LiAlH_4$ в эфире, кипятят 1 час, выделяют $(н\text{-}C_4H_9)_2N(CH_2)_4OH$, выход 62%, т. кип. 172—175°/40 *мм*, 135°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4502, d^{27} 0,8616. Аналогично кипячением или нагреванием в запаянной трубке синтезируют $RR'N(CH_2)_4OH$ [перечислены RR′N, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d (т-ра)]: C_6H_5NH, 44, 80—80,5/0,2, 1,4503, 0,8900(28); $C_6H_5CH_2NH$, 56, 137—140/0,8, 1,5288, —; $(CH_3)_2N$ (III), 56, 98/22, 1,4390, 0,8798(25); $(C_2H_5)_2N$ (IV), 80, 83—85/0,8, 1,4460, 0,8653(27); $(н\text{-}C_3H_7)_2N$ (V), 77, 114/4,3, 1,4472, 0,8723(26); $CH_2(CH_2)_3CH_2N$ (VI), 71, 75/0,2, 1,4733, 0,9471(27). 2 моля I и 4 моля $(CH_3)_2NH$ нагревают при 200° 4 часа, упаривают в вакууме до 125°, восстанавливают 125 *г* $LiAlH_4$, получают N,N,N′,N′-тетраметилпутресцин, выход 30%, т. кип. 78—80°/28 *мм*, $n^{25}D$ 1,4261, d^{27} 0,7864; дипикрат, т. пл. 203—205°, а также III, выход 25,5°. Аналогично из 0,2 моля I, 0,4 моля пиперидина (VII) и 0,3 моля $LiAlH_4$ синтезируют 1,4-*бис*-(1-пиперидино)-бутан, выход 56%, т. кип. 117—118°/0,3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. > 300°. 0,4 моля II прибавляют к 0,4 моля VII при 5—10°, нагревают до ~ 20°, растворяют в 100 *мл* $O(CH_2)_3CH_2$ и восстанавливают 0,3 моля $LiAlH_4$, получают 1-пиперидинопропанол-3 (VIII), выход 68%, т. кип. 117—122°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4750, d_{25}^{29} 0,9585. 0,2 моля $(C_6H_5)_2CHBr$ и 0,4 моля V в 200 *мл* $CH_3C_6H_5$ кипятят 15 час., концентрируют, обрабатывают NaOH и эфиром. Из эфирного р-ра выделяют $(C_6H_5)_2CHO(CH_2)_4N(н\text{-}C_3H_7)_2$, выход 38%, т. кип. 175—177°/1,5 *мм*; возвращено 39 *г* V. Аналогично синтезирован $п\text{-}ClC_6H_4CH(C_6H_5)O(CH_2)_4N(C_2H_5)_2$, цитрат (IX), выход 62%, т. пл. 123—124°, и следующие $(C_6H_5)_2CHO(CH_2)_4NR_2$ (перечислены NR_2, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $N(C_2H_5)_2$, 68, 202—205/1,4, бромгидрат, т. пл. 109—111,5° (из $CH_3COC_2H_5$), бромметилат, выход 81%, т. пл. 120—121° (из $CH_3COC_2H_5$); $N(C_4H_9\text{-}н)_2$, 38, 192—194/1,5; $CH_2(CH_2)_3CH_2N$ (X), 46, 217—220/2, хлоргидрат, т. пл. 135,5—137° (из $CH_3COC_2H_5$), йодметилат, выход 73%, т. пл. 126—126,5° (из $CH_3COC_2H_5$). К 0,1 моля 3,4,5-триметоксибензоилхлорида в 50 *мл* $CHCl_3$ постепенно прибавляют 0,1 моля III, кипятят 2 часа, обрабатывают разб. HCl (к-той) и эфиром. Из кислотного экстракта выделяют хлоргидрат ТМБ III, выход 75%, т. пл. 122—124° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично синтезированы соли ТМБ и ДФА аминоспиртов (перечислены эфир, аминоспирт, название соли, выход в %, т. пл. в °C): ТМБ, IV, хлоргидрат, 97, 140—141 (из *изо*-C_3H_7OH); ТМБ, IV, иодметилат, 78, 142,5—144 (из абс. сп.); ТМБ, V, хлоргидрат, 35, 118—119 (из абс. сп. + эф.); ТМБ, V, йодметилат, 37, 115—117 (из абс. сп. + эф.); ТМБ, VI, хлоргидрат, 83, 156,5—157 (из абс. сп. + эф.); ТМБ, VI, йодметилат, 35, 171—173 (из $CH_3COC_2H_5$); ТМБ, VIII, хлоргидрат, 51, 169—171 (из абс. сп. + эф.); ДФА, VI, хлоргидрат, 53, 148—150 (из *изо*-C_3H_7OH); ДФА, VI, йодметилат, 34, 69—72 (из $CH_3COC_2H_5$); ДФА, VI, бромметилат, 61, 144—146 (из $CH_3COC_2H_5$); ДФА, VIII, нитрат, 90, 115—116 (из воды); ДФА, VIII, йодметилат, —, 144,5—146 (из абс. сп.); ДФА, VIII, бромметилат, —, 165—166 (из *изо*-C_3H_7OH). Все т-ры плавления исправлены. IX, X и ДФА VIII в разбавлении 1 : 100 000 полностью снимают действие, вызванное введением гистамина или яичного белка. Другие бензгидриловые эфиры и ДФА лишены антигистаминной активности. Триметоксибензоаты не обладают резерпиноподобной активностью.

Е. Караулова

50247. Бифункциональные амины и аммониевые соединения. VI. Гомологи и аналоги солей *бис*-холиновых эфиров. Факсторп, Кристиансен (Bifunctional amines and ammonium compounds. VI. Further homologs and analogs of *bis*-choline ether salts. Fakstorp Jørgen, Christiansen Jytte), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1698—1705 (англ.)

С целью изучения зависимости фармакологич. активности от структуры соединений исследованы соли *бис*-холиновых эфиров. 1 моль Na растворяют при нагревании в р-ре 90 *г* N-этилэтаноламина в 800 *мл* безводн. толуола. Р-цией конденсации с N-диметиламиноэтилхлоридом, а затем упариванием в вакууме фильтрата получают *бис*-(2-этил-2′-диметил)-аминоэтиловый эфир (I), выход 10 *г*, т. кип. 87—95°/20 *мм*. К 0,3 моля I прибавляют 0,6 моля 85%-ной HCOOH с такой скоростью, чтобы т-ра реакционной смеси не поднималась > 60°, охлаждали до 20° и прибавляли 11 *г* 37%-ного формалина, затем кипятят 3 часа, обрабатывают 4 н. HCl и упаривают в вакууме, добавляют большой избыток NaOH и извлекают эфиром $RR^1N(CH_2)_mCHR^2OCHR^3(CH_2)_nNR^4R^5$ (II), где $R = CH_3$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = R^5 = CH_3$, $m = n = 1$, выход 64%, т. кип. 81—82°/8 *мм*. Аналогично получены II (приведены R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, *m*, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, 1, 1, 37, 82—85/12; CH_3, C_2H_5, H, H, C_2H_5, C_2H_5, 1, 1, 12, 103/8; $RR^1 = C_4H_8$, H, H, CH_3, CH_3, 1, 1, 40, 121—124/25; $RR^1 = C_4H_8$, H, H, C_2H_5, C_2H_5, 1, 1, 30, 140—144/25; $RR^1 = C_4H_8$, H, H, $R^4R^5 = C_4H_8$, 1, 1, 22, 150—151/15; C_2H_5, $н\text{-}C_3H_7$, H, H, CH_3, CH_3, 1, 1, 12,3, 106—110/12 (получен из I и *н*-пропилбромида в *изо*-C_3H_7OH); C_2H_5, $н\text{-}C_4H_9$, H, H, CH_3, CH_3, 1, 1, 11,5, 115—118/13 (получен из I и *н*-бутилбромида); CH_3, CH_3, H, H, CH_3, CH_3, 1, 2, 55, 89/18; C_2H_5, C_2H_5, H, H, CH_3, CH_3, 1, 2, 59, 110—111/17; CH_3, CH_3, H, H, CH_3, CH_3, 2, 2, 42,1, 115—120/25—30; CH_3, CH_3, H, H, C_2H_5, C_2H_5, 2, 2, 37,9, 95/2. Получено также 13 J-производных и 11 Br-производных общей ф-лы $XRR^1R^6N(CH_2)_mCHR^2OCHR^3(CH_2)_nNR^4R^5R^6X$, где X — галоид. Исследовано 6 производных $R_2NC_6H_4OCH_2CH_2NR_2^1$ и 8 производных $XR_2R^2NC_6H_4OCH_2CH_2NR_2^1R^2X$. Выделены J- и Br-производные $R_2NC_6H_4OCH_2CH_2NR_2^1R^2X$ и производные $XR(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2RX$, где X = Cl, Br, CH_3SO_4, $C_2H_5SO_4$. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 26728.

Р. Тынянкина

50248. О синтезе N-моно- и N,N′-диалкилпроизводных гексаметилендиамина. Клебанский А. Л., Вилесова М. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 660—661

Реакцией восстановительного алкилирования гексаметилендиамина (I) путем каталитич. гидрирования смеси I и альдегида или кетона над Pt или скелетным Ni при 18—20° (охлаждение в начальный период), давл. 50—100 *ат* в спирте или воде получены соединения общей ф-лы $RNH(CH_2)_6NHR'$ (перечисляются R, R′, выход в % по взятому I, выход в % по прореаги-

ровавшему I, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): C_2H_5, C_2H_5, 41, 47, 101—105/7, 1,4440, 0,825; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 58, 64, 102—105/2, 1,4451, 0,831; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 87, 90, 131—133/3, 1,4479, 0,825; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 85, 86, 112—115/2, 1,4481, 0,818; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 95, 95, 110—112/3, 1,4393, 0,816; *втор*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, 90, 90, 115—118/2, 1,4475, 0,828; $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CH$, $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CH$, 25, 66, 183—184/2, 1,4554, 0,835; *изо*-C_3H_7, H, 43 (в воде или 15%-ном сп.) 61, 87/2, 1,4465, 0,830; *н*-C_4H_9, H, 65 (в воде или 20%-ном сп.) 80, 101—102/3, 1,4550, 0,833. При р-ции I с CH_2O, даже при избытке I, образуется только $(CH_3)_2N(CH_2)_6NH_2$, выход 75%, т. кип. 67—68°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4421, d_4^{25} 0,831.

В. Руденко

50249. Влияние концевых групп молекулы на выделение жирных кислот и спиртов по методу аддуктов с мочевиной. **Сакураи** (Sakurai Hiroshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 560—563 (японск.)

Изучено влияние на осаждение аддуктов жирных к-т (стеариновой, миристиновой и лауриновой) или спиртов (стеариловый и лауриловый) с мочевиной скорости охлаждения реакционной смеси после проведения р-ции, перемешивания и сопутствующих в-в (метиловые эфиры к-т). При проведении р-ции в гомог. среде (метанольный р-р) или в гетерог. среде (водн. р-р) выделению мешает наличие сопутствующих в-в. Концевые группы молекул влияют на осаждение аддуктов в гомог. среде при проведении р-ции в полярных органич. р-рителях за счет взаимодействия р-рителя с концевыми группами и разности в растворимости в-в с различными концевыми группами, а при проведении р-ции в гетерог. среде за счет взаимного влияния среды и молекул осаждаемого в-ва и ориентации концевых групп. При наличии сильного взаимодействия между концевыми группами и средой в гетерог. системе выделение затруднено, для улучшения выделения р-цию проводят в гомог. среде или снижают влияние взаимодействия путем этерификации, которая одновременно и уменьшает растворимость аддукта.

Резюме автора

50250. Получение металлических солей алкансульфокислот. **Ролл, Квалина** (Preparation of metal salts of alkanesulfonic acids. Roll William D., Cwalina Gustav E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 10, 578—580 (англ.)

Получены La-соли следующих к-т: $CH_3CH(SO_3H)_2$, $HO_3SCH_2CH_2SO_3H$, $HO_3SCH_2CH(SO_3H)_2$, $C_2H_5CH_2SO_3H$, $(CH_3)_2CHSO_3H$, $CH_3CH(SO_3H)CH_2SO_3H$, $CH_2(CH_2SO_3H)_2$, $HO_3SCH(CH_2SO_3H)_2$. К кипящему р-ру Na_2SO_3 добавляют RBr, после растворения кипятят 1 час, Na-соль сульфокислоты отделяют при 5° и высушивают при 140°. К горячему насыщ. водн. р-ру Na-соли добавляют насыщ. р-р $LaCl_3$, через 12 час. отделяют La-соль сульфокислоты и высушивают при 100°; выход 54—96%.

Г. Кондратьева

50251. Синтез кислот циклопропанового ряда из γ-лактонов. **Жюлиа, Жюлиа, Бемон** (Sur la préparation d'acides cyclopropaniques à partir de γ-lactones. Julia Marc, Julia Sylvestre, Bémont Bernard), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2304—2306 (франц.)

Из γ-лактонов действием HCl получены γ-галоидзамещ. к-ты, эфиры которых в присутствии Na- или K-алкоголятов *трет*-$C_5H_{11}OH$, *трет*-C_4H_9OH, $C_6H_5C(CH_3)_2$-OH, а также $NaNH_2$ в жидком NH_3, (или с худшими результатами) CH_3ONa или CH_3OK циклизуются в эфиры циклопропанкарбоновых к-т. Из $Cl(CH_2)_3COOC_2H_5$ в присутствии *трет*-$C_5H_{11}ONa$ получен этиловый эфир циклопропанкарбоновой к-ты, выход 56%; S-бензилтиоурониевая соль, т. пл. 161°. Аналогично из $CH_3CHCl(CH_2)_2COOC_2H_5$ получен этиловый эфир 2-метилциклопропанкарбоновой к-ты, выход 50%; анилид (A), т. пл. 109°. Из $C_6H_5CHCl(CH_2)_2COOC_2H_5$ в присутствии *трет*-C_4H_9OK образуется этиловый эфир 2-фенилциклопропанкарбоновой к-ты (I к-та) [выход 77%, т. кип. 105—106°/0,2 *мм*, т. пл. 38° (из петр. эф.)], при омылении которого получается *транс*-I (т. пл. 90°; A, т. пл. 145°), идентичная *транс*-I, синтезированной из $C_6H_5CH{=}CH_2$ и $CH_2N_2COOC_2H_5$. Конденсацией ангидрида янтарной к-ты с ароматич. производными с последующим восстановлением синтезированы арилзамещ. γ-бутиролактоны, из которых аналогичным путем получены 2-(*n*-хлорфенил)-циклопропанкарбоновая к-та, т. пл. 112°, 2-(*n*-бромфенил)-циклопропанкарбоновая к-та, т. пл. 122°, и 2-(*n*-метоксифенил)-циклопропанкарбоновая к-та, т. пл. 112°; этиловый эфир, т. пл. 79°.

В. Дашунин

50252. Синтез пиретидиновой (хризантемдикарбоновой) кислоты. **Мацуи, Мияно, Ямасита, Кубо, Томита** (Syntheses of pyrethidic (chrysanthemumdicarboxylic) acid. Matsui Masanao, Miyano Masateru, Yamashita Kyôhei, Kubo Hiroshi, Tomita Kiyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 1, 22—29 (англ.)

Исходя из метиловых эфиров стереоизомерных хризантемовых к-т (I эфиры, II к-ты), синтезированы изомеры хризантемдикарбоновой к-ты, названной авторами пиретидиновой к-той (III). Кипячение 10 *г* *dl*-*транс*-I в 50 *мл* диоксана с 7,3 *г* SeO_2 (1 час) приводит к эфиру соответствующей альдегидокислоты [выход 6,5 *г*, т. кип. 135—145°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 157° (из сп.)], 6 *г* которого при дальнейшем окислении Ag_2O в 4%-ном водн. NaOH (30 мин. при 70°) дают *dl*-*транс*-III, выход 3,5 *г*, т. пл. 200° (из водн. сп.). Озонолиз *dl*-*транс*-III приводит к *dl*-*транс*-кароновой к-те (*dl*-*транс*-IV), т. пл. 212°. Аналогичное окисление *dl*-*цис*-I через эфир соответствующей альдегидокислоты [т. кип. 140—145°/17 *мм*, $n^{21}D$ 1,4994; ДНФГ, т. пл. 192° (из сп.)] приводит к *dl*-*цис*-III, т. пл. 204° (из водн. сп.), а окисление *d*-*транс*-I через эфир соответствующей альдегидокислоты [т. кип. 135—145°/11 *мм*, $n^{19}D$ 1,4970; ДНФГ, т. пл. 116° (из сп.)] — к *d*-*транс*-III, т. пл. 163—164° (из воды), $[\alpha]^{19}D$ +72,0° (*c* 1,987; CH_3OH), идентичной с природной к-той. *dl*-*транс*-III получена также еще двумя методами: 1) нагреванием кароноальдегидокислоты с C_2H_5COOK и $(C_2H_5CO)_2O$ по Перкину (5 час. при 170°) и 2) кипячением этилового эфира смеси *dl*-*цис*- и *dl*-*транс*-II с морфолином и S (10 час. при 150°), а затем с водн. р-ром NaOH; полученная *dl*-*транс*-III выделена и очищена через диметиловый эфир *dl*-*транс*-III, полученный взаимодействием с CH_2N_2, т. кип. 145°/12 *мм*, $n^{17}D$ 1,4840. Строение *dl*-*транс*-III подтверждено ИК-спектром. Синтезирована также *dl*-*транс*-изопиретидиновая к-та (*dl*-*транс*-V). Для ее получения диэтиловый эфир *dl*-*транс*-IV нагревают 10 час. при 110—120° с C_2H_5CN, получают *dl*-*транс*-каронилпропионитрил, последовательное восстановление которого $Ca(BH_4)_2$, дегидратация в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и омыление приводят к *dl*-*транс*-V, т. пл. 175—177° (из воды). При кипячении диэтилфталята с C_2H_5CN в присутствии C_2H_5ONa (15 час. при 120°) получен фталоилпропионитрил, т. пл. 141° и, побочно, изомерный нитрил, т. пл. 226°, которые разделены кристаллизацией из смеси бензин-петр. эфир. Авторами намечены еще два пути синтеза III, но оба они не доведены до конца. По первому пути этиловый эфир тиглиновой к-ты (VI к-та) взаимодействием с N-бромсукцинимидом превращен в этиловый эфир γ-бромтиглиновой к-ты (VII к-та), т. кип. 120°/20 *мм*, $n^{31}D$ 1,4863, кипячение которого с фталимидом K приводит к этиловому эфиру фталоиламинотиглиновой к-ты, т. пл. 168°; дальнейшее превращение последнего в III авторами не проводилось. По второму пути метиловый эфир VII с ацето-

ном по Реформатскому превращен в метиловый эфир VI, метиловый эфир 2,5-диметил-5-оксигексен-2-овой к-ты (VIII) и диметиловый эфир, имеющий строение 1,6-дикарбометокси-1,6-диметилгексадиена-1,5 или 3,6-дикарбометоксиоктадиена-2,6; омыление последнего приводит к к-те с т. пл. 257—258°. VIII не дегидратируется в присутствии P_2O_5 в C_6H_6, $POCl_3$ в C_5H_5N, CH_3COCl в коллидине и при перегонке над *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_3H. Приведены кривые ИК-спектра *dl-транс*-III, *dl-цис*-III и *dl-транс*-V. Н. Кологривова

50253. **Гидрирование этилциклобутана и 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля.** **Лукина М. Ю., Зотова С. В., Казанский Б. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 5, 793—796

Гидрирование этилциклобутана над Pd/C при 260—290° приводит к смеси 3-метилпентана (выход 60%) и *н*-гексана. При гидрировании 1,1,2-триметилциклопропана (I) над Pd/C при 100—120° наряду с гидрогенолизом происходит изомеризация I в олефин с последующим гидрированием, что приводит к 2,2-диметилбутану (выход 80%), 2,3-диметилбутану (II) и 2-метилпентану (III), выход II и III ~ 20%; при 220° выход II и III повышается до 40%. Гидрогенолиз циклопентана над Pd/C при 310—320° идет лишь на 3%. В. Бархаш

50254. **Хлорирование пяти- и шестичленных цикланов.** **Некрасова В. А., Шуйкин Н. И., Новиков С. С.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 15—20

Изучено термич. и фотохим. хлорирование циклопентана (I) и циклогексана (II) в жидкой и паровой фазах. При хлорировании I сухим Cl_2 при 250—270° образуется 36,9—39,3% монохлорциклопентана (III), 34,3—41,7% дихлорциклопентана (IV) и 18—19% полихлорциклопентана (V). Хлорирование II сухим Cl_2 при 320—340° приводит к 39,7—41,9% монохлорциклогексана (VI), 38,5—43,8% дихлорциклогексана (VII) и 9,3—14,3% полихлорциклогексана (VIII). При термич. хлорировании I и II влажным Cl_2 выход III и VI увеличивается до 41,4—45,3 и 43,9—48,3% соответственно при снижении выхода V и VIII до 13,4—15,7 и 5,6—10,7% соответственно. Фотохим. хлорирование I в паровой фазе на рассеянном дневном свету при 40—45° (мол. соотношение I : Cl_2 = 1 : 1, продолжительность опыта 4,5 часа) приводит к 32,7—34,5% III, 34,9—35,3% IV и 21,7—22,8% V; при аналогичном хлорировании II образуется 33,8—34% VI, 35,3—35,6% VII и 20,0—20,3% VIII. Применение влажного Cl_2 соответственно увеличивает выход III и VI до 39,7—40,0 и 40,7—41%, снижая выход V и VIII до 16,6—17,0 и 16,4—17,0% соответственно. Фотохим. хлорирование I в жидкой фазе при облучении электролампой в 200 *вт* при 15—17° (соотношение I : Cl_2 = 1 : 1,5, продолжительность опыта 5,5 часа) приводит к 60,4% III, 24,5% IV и 15% V. Для аналогичного хлорирования II найдено, что с увеличением соотношения II : Cl_2 от 1 : 1 до 1 : 6,5 образование VIII увеличивается до 69,2%, а содержание VI уменьшается. Применение влажного Cl_2 и в этом случае приводит к некоторому увеличению выхода VI. Приведены описания хлораторов. Н. Кологривова

50255. **Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 37. α,α′-Триметил- и тетраметилциклогексанолы. Конденсация α,α′-трехзамещенных кетонов с бензальдегидом.** **Барро, Корнюбер, Лемуан-Трессон** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique 37e mémoire); αα′-tri- et tétraméthylcyclohexanols. Condensation de cétones trisubstituées en α et α′ et du benzaldéhyde. **Barraud G., Cornubert R., Lemoine-Tressont A. M., M-me)**, Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1499—1500 (франц.)

Восстановлением α,α′-триметилциклогексанона (I) (10 *г*) Na в абс. спирте получено 6,7 *г транс*-2,2,6-триметилциклогексанола (*транс*-II), т. пл. 54° (из петр. эф.); фенилуретан (ФУ), т. пл. 97—98°; динитробензоат (ДНБ), т. пл. 132—133°. I при гидрировании над Pt превращается в смесь 85% *цис*-II [т. пл. 65° (из петр. эф.); ФУ, т. пл. 107—108°] и небольшого кол-ва *транс*-II. При восстановлении I с помощью *изо*-C_4H_9-MgBr или *трет*-C_4H_9MgCl образуется смесь, состоящая на 30% из *цис*-II; при восстановлении I действием $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ полученная смесь содержит 40% *цис*-II. При гидрировании I над скелетным Ni получается смесь, содержащая 30% *цис*-II. *Цис*-II с Na при 178—180° (10 час.) переходит в *транс*-II. α,α′-Тетраметилциклогексанон (III) при восстановлении Na в спирте или $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$, а также при гидрировании над скелетным Ni образует спирт, являющийся, по-видимому, 2,2,6,6-тетраметилциклогексанолом (IV), выход 75%, т. кип. 72—74°/12 *мм*; ФУ, т. пл. 97—98°; ДНБ, т. пл. 147—148°. При восстановлении III с помощью *трет*-RMgX образуется с выходом ~ 10% в-во, являющееся, по-видимому, IV. При конденсации 1 моля I с 2 молями C_6H_5CHO в присутствии HCl (газа) (48 час.) образуется, по мнению авторов, (1,3,3-триметил-2-оксоциклогексил)-фенилкарбинол, т. пл. 199—200° (из сп.), и немного (1,3,3-триметил-2-оксоциклогексил)-фенилхлорметана, т. пл. 106—107°. I получен следующим путем. При конденсации α,α-диметилциклогексанона с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa образуется этиловый эфир 3,3-диметил-2-оксоциклогексанкарбоновой к-ты (выход 65—70%, т. кип. 117—120°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4762), который при действии CH_3Br в присутствии CH_3ONa превращается в этиловый эфир 1,3,3-триметил-2-оксоциклогексанкарбоновой к-ты, выход 74—81%, т. кип. 117—119°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4562. Этот эфир при омылении спирт. KOH при ~ 20° переходит в I, т. кип. 61—65°/18 *мм*; оксим, т. пл. 103—104°. Сообщение 36 см. РЖХим, 1957, 34300. В. Дашунин

50256. **Геометрическая изомерия Δ^3-гексагидротолуилового альдегида.** **Назаров И. Н., Кугатова Г. П., Мозолис В. В.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2635—2644

Конденсация дивинила с *транс*-кротоновым альдегидом (I) при т-ре < 200° приводит к Δ^3-тетрагидротолуиловому альдегиду *транс*-конфигурации (IIа) (здесь и далее а — соединения *транс*-ряда, б — соединения *цис*-ряда). При 240° эта же р-ция дает главным образом изомер IIб. IIа и б окислены в соответствующие к-ты (IIIа и IIIб), из которых получены *транс*- и *цис*-анилиды (IVа и б), гидрированные в анилиды (Vа и б). IIа и б обратимо изомеризуются при нагревании до 250—260° (равновесная смесь 75% IIа и 25% IIб), чистый IIб частично превращается в IIа при действии к-т или при получении семикарбазона (СК) и динитрофенилгидразона (ДНФГ). *Цис-транс*-изомеризация наблюдается также при гидролизе диэтилацеталя IIб (VIб). Конденсация IIа с ацетоном приводит к устойчивому кетолу (VIIа), тогда как IIб дает только продукт кротоновой конденсации, обладающий *транс*-строением (VIIIа). 17 *г* I, 13 *г* дивинила в присутствии гидрохинона при 190—200° дали 10,4 *г* IIа, т. кип. 59°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4652; СК, т. пл. 168—169°; ДНФГ, т. пл. 161—162°. Также из 25 *г* I при 240—242° получено 16,6 *г* IIб, т. кип. 71—72°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700; СК, т. пл. 180—181°; ДНФГ, т. пл. 134—135° (СК и ДНФГ IIб более растворимы, чем у IIа). К 7,5 *г* IIа и 30 *г* Ag_2O в 15 *мл* спирта добавляют при 50° водн. р-р 9 *г* NaOH, через 40 час. из р-ра выделяют 3,2 *г* IIIа, т. кип. 98°/1 *мм*, т. пл. 68°, $n^{15}D$ 1,4789. 6 *г* IIб оставляют на воздухе 1 месяц, IIIб извлекают р-ром Na_2CO_3, выход 3 *г*, т. кип. 95—96°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4817. К 1 *г* IIIа в 10 *мл* C_6H_6 добавляют 1 *мл* $(COCl)_2$, через 4 часа упаривают

в вакууме, к остатку добавляют эфир и 1 *г* $C_6H_5NH_2$ (—5°), получают 0,6 *г* **IVа**, т. пл. 114—115°. Также получен IVб, т. пл. 95—97°. 0,2 *г* **IVа** в CH_3OH над Pd дали 0,15 *г* Vа, т. пл. 151—152°. **IVб** гидрирован над $Pd/CaCO_3$ в Vб, т. пл. 128—130°. Из 20 *г* **IIа**, 80 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* конц. HCl получено (2 дня, 20°) 11,8 *г* **VIа**, т. кип. 103—104°/13 *мм*, $n^{16}D$ 1,4528. Также получен VIб, т. кип. 108—109°/16 *мм*, $n^{18}D$ 1,4578. 23 *г* **VIа** в 50 *мл* CH_3OH гидрируют над Pd 2,7 *л* H_2, получают (IXа), выход 20,6 *г*, т. кип. 100°/12 *мм*, $n^{16}D$ 1,4432, гидролизуется (кипячение с CH_3COOH + + 15%-ная H_2SO_4) в (Xа), т. кип. 58—59°/11 *мм*, $n^{18}D$ 1,4484; СК, т. пл. 141—142°. Аналогично **IXа** из **VIб** получен (IXб), т. кип. 99°/14 *мм*, $n^{19}D$ 1,4440. **Xа** и **б** получены также гидрированием **IIа** и **б** над $Pd/CaCO_3$, **Xб**, т. кип. 67°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4522. К 20 *г* **IIа** и 40 *мл* ацетона прибавляют за 15 мин. при —1°, 1,93 *г* NaOH в 154 *мл* ацетона + 62 *мл* воды, перемешивают 80 мин., выливают в слабую H_2SO_4, извлекают эфиром 13 *г* **VIIа**, т. кип. 117—118°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4903. 20 *г* **IIб** аналогично (т-ра р-ции —5°) дали 18 *г* **VIIIа**, т. кип. 85—86°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4972; СК, т. пл. 149—150°; ДНФГ, т. пл. 155—156°. 5 *г* **VIIа** нагревают с 5 *г* $KHSO_4$ при 135—140°/60 *мм* 30 мин., отгоняют 3,8 *г* **VIIIа**, т. кип. 92°/1,5 *мм*. Гидрированием 5 *г* **VIIа** в CH_3OH над Pd получено 3,7 *г* (XIа), т. кип. 103°/1 *мм*, $n^{15}D$ 1,4744; СК, т. пл. 174—175°. Дегидратация **XIа** над $KHSO_4$ привела к (XII), т. кип. 81°/1 *мм*, $n^{14}D$ 1,4815; СК, т. пл.

CH_3 II—IV, VI—VIII CH_3 V, IX—XIII

II, X, R = CHO; **III** R = COOH; **IV, V** R = $CONHC_6H_5$; **VI, IX** R = $CH(OC_2H_5)_2$; **VII, XI** R = $CHOHCH_2COCH_3$; **VIII, XII** R = CH = $CHCOCH_3$; **XIII** R = $CH_2CH_2COCH_3$

129—130°. Гидрированием над $Pd/CaCO_3$ 5 *г* **VIIIа** (1,25 *л* H_2) или 2 *г* XII (0,3 *л* H_2) получают (XIII), т. кип. 97°/4 *мм*, 77°/2 *мм*, $n^{14}D$ 1,4645; СК, т. пл. 173—174°.

Г. Кондратьева

50257. Йодониевые производные димедона. Нейланд О. Я., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 167—172

Взаимодействие эквимолярных кол-в димедона (I) с йодозобензолом (II) в $CHCl_3$, C_6H_6, спирте, ацетоне или воде приводит к йодониевому соединению (III), т. пл. 139°, названному автором фенилдимедонилйодоном. III представляет собой новый тип йодониевого

CH_3 CH_3 O^- $J^+C_6H_5$ O III

производного с β-дикетонным остатком, являющегося одновременно внутренней солью енольнобетаинового типа. III с HCl, HNO_3, BF_3, HBF_4 легко дает аддукты, гидролизуемые водой. При кипячении с водой или щелочами III почти не изменяется, а при нагревании с HCl разлагается, образуя C_6H_5J и хлордимедон. При кипячении толуольного р-ра III или при нагревании III выше т-ры плавления образуется (в зависимости от места разрыва связи С—J), либо C_6H_5J, либо фениловый эфир йоддимедона, охарактеризованный расщеплением до фенола и превращением в фениловый эфир I (IV). При попытке получения IV прямым фенилированием I дифенилйодонийбромидом получены IV, фенилдимедон (V), фениловый эфир V, дифенилдимедон, выход каждого продукта ~ 10% (выход V можно повысить до 20—25%). 5-фенилциклогександион-1,3 реагирует с II аналогично I. Ацетилацетон, индандион-1,3, дибензоилметан и ацетоуксусный эфир реагируют с II очень энергично, но направление р-ции пока не установлено.

В. Бархаш

50258. *М*- и *п*-**циклогександиуксусные кислоты.** Го, Лалуа (Sur les acides méta et para-cyclohexanediacétiques. Gault Henry, Laloi Léonce), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 1, 123—125 (франц.)

Диэтиловый эфир *м*-фенилендиуксусной к-ты (I к-та) при гидрировании над Pt (из PtO_2) превращается с колич. выходом в диэтиловый эфир *м*-циклогександиуксусной к-ты (II к-та), т. кип. 180°/20 *мм*, $n^{29,4}D$ 1,4510. Аналогично из диэтилового эфира *п*-фенилендиуксусной к-ты (III к-та) получен диэтиловый эфир *п*-циклогександиуксусной к-ты (IV к-та), т. кип. 172°/15 *мм*, $n^{29,4}D$ 1,4518. Подобным путем из I получена II, т. пл. 172° (из воды), а из III получена IV, т. пл. 132° (из воды). При действии $SOCl_2$ на II и IV образуются с выходом 70—80% хлорангидриды II (т. кип. 167—169°, $n^{23,1}D$ 1,4948) и IV (т. кип. 170—172°, $n^{23,1}D$ 1,4958), которые с конц. водн. NH_3 превращаются на холоду в амид II (т. пл. 218° (из сп.), и амид IV, т. пл. 248° (из сп.), соответственно. При гидрировании эфира III над скелетным Ni в спирте при 190° и 200 *ат* образуется смесь в-в, содержащая 20% продуктов гидрогенолиза эфира III — эфиров одноосновных к-т, 30% продуктов гидрирования эфира III и 50% эфира III.

В. Дашунин

50259. О строении изомерных циклогептатриенкарбоновых кислот. Альдер, Юнген, Руст (Über die Konstitution der isomeren Cycloheptatriencarbonsäuren. Alder Kurt, Jungen Helmut, Rust Kurt), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1—3, 94—117 (нем.)

Ранее (Buchner E., Ber., 1897, **30**, 632, Buchner E., Lingg F., Ber., 1898, **31**, 402, 2247) при изомеризации норкарадиенкарбоновой к-ты (I) были получены α-, β- и γ-циклогептатриенкарбоновые к-ты, (II, III, IV), а при исчерпывающем метилировании ангидроэкгонина (Einhorn A., Tahara J., Ber., 1893, **26**, 324) получена σ-циклогептатриенкарбоновая к-та (V). Для установления строения этих к-т изучено термич. расщепление (230—250°) аддуктов их метиловых эфиров с $(\equiv CCOOCH_3)_2$ (VI). При этом из аддукта II с VI получена гемимеллитовая к-та, а из аддукта III с VI — тримеллитовая к-та, на основании чего II и III приписаны структуры циклогептатриен-1,4,6-карбоновой-1 и циклогептатриен-1,3,5-карбоновой-1 к-ты соответственно. При термич. расщеплении аддуктов IV с VI и V с VI выделена фталевая к-та (VII); на основании рассмотрения ИК- и УФ-спектров IV придано строение циклогептатриен-1,3,6-карбоновой-1 к-ты. Вопрос о строении V остается открытым. При диеновой конденсации метилового эфира I (VIII) с VI получен триметиловый эфир 1,4-эндопропилен-$\Delta^{2,5}$-циклогексадиентрикарбоновой-2,3,9 к-ты (IX) (X к-та), строение которого установлено образованием из него при термич. разложении (240—250°, 3 часа) диметилового эфира VII, а при окислении $NaMnO_4$ — *транс*-циклопропантрикарбоновой-1,2,3 к-ты (XI). Изучен также диеновый синтез I—V и их эфиров с малеиновым ангидридом (XII), I, II и III с дихлорангидридом фумаровой к-ты (XIII) и I с α-нафтохиноном (XIV). Показано, что I—V со всеми диенофилами реагируют по общей схеме, образуя *эндо*-изомеры соответствующих производных ряда 1,4-эндоциклопропилен-Δ^5-циклогексенкарбоновой-9 (*транс*) к-ты. Приведены ИК-спектры I—IV и их метиловых эфиров. Р-р 3 *г* I [*п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 98° (из CH_3OH), и *п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 120—121° (из CH_3OH)] и 3 *г* XII в 6 *мл* C_6H_6 выдерживают при ~ 20° и получают ангидрид 1,4-эндопропилен-Δ^5-циклогексентрикарбоновой-2,3 (*эндо-цис*), 9-(*транс*) к-ты (XV, XVI к-та), т. пл. 274—275° (из лед. CH_3COOH). Смесь 7 *г* VIII (т. кип. 37°/0,3 *мм*), 6 *г* XII и 20 *мл* эфира выдерживают 24 часа

при $\sim 20°$ и получают 9-метиловый эфир **XV** (**XVII**) [выход $\sim$ 90%, т. пл. 168° (из CH_3OH)], образующийся также из **XV** при действии CH_2N_2. После нагревания XVII при 40—50° с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 выделяют 9-метиловый эфир **XVI** (**XVIII**), т. пл. 176° (из этилацетата-лигр.). После 4-часового встряхивания **XVIII** с 1%-ным р-ром KOH и 20-минутного кипячения получают XVI [т. пл. 282—285° (из воды)], при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ образующую **XV**. При этерификации **XVII** (CH_3OH, H_2SO_4) получают триметиловый эфир **XVI**, т. пл. 68—69° (из эф.-петр. эф.). Из этилового эфира **I** и XII синтезируют 9-этиловый эфир **XV** (**XIX**) [выход 90—93%, т. пл. 137—138° (из этилацетата-лигр.)], при нагревании с 5%-ным р-ром Na_2CO_3 образующий 9-этиловый эфир XVI (XX), т. пл. 182—185° (из этилацетата-лигр.); диметиловый эфир, т. пл. 108—109° (из водн. CH_3OH). При гидрировании **XX** в 1%-ном р-ре Na_2CO_3 над скелетным Ni-катализатором (100 *ат*, $\sim$ 20°, 6 час.) выделяют 9-этиловый эфир 1,4-эндопропиленциклогексантрикарбоновой-2,3,9 к-ты (**XXI** к-та) [т. пл. 183—184°; ангидрид, т. пл. 167° (из этилацетата-лигр.); диме-

HOOC— I   HOOC— XXIV —COOH   HOOC— XXVII

тиловый эфир, т. пл. 72—73° (из воды)], при кипячении (1,5 час) с 4%-ным р-ром KOH превращающийся в XXI, т. пл. 305—310° (из воды), идентичную образующейся при гидрировании **XVI** над Pt (из PtO_2). При обработке XX избытком Br_2 в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 выделяют 9-этиловый эфир соответствующей бромлактонокислоты (XXII к-та), т. пл. 194—195° (из водн. CH_3COOH). Аналогично из **XVIII** получают 9-метиловый эфир XXII, т. пл. 235—236° (из водн. CH_3OH), при действии CH_2N_2 дающий диметиловый эфир **XXII**, т. пл. 191° (из CH_3OH). Для окисления р-р 10 *г* **XIX** в 600 *мл* 2%-ного р-ра Na_2CO_3 при $\sim$ 20° при перемешивании и одновременном пропускании CO_2 за 4 часа обрабатывают 450 *мл* 10%-ного р-ра $NaMnO_4$, затем нагревают до 50°, прибавляют еще 50 *мл* р-ра $NaMnO_4$ и получают 5,6-дикето-1,4-эндопропиленциклогексантрикарбоновую-2,3,9 к-ту, т. пл. 275—278° (из этилацетата); триметиловый эфир (**XXIII**), т. пл. 189—190° (из CH_3OH); хиноксалин, т. пл. 239° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* XXIII и 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH кипятят до растворения, прибавляют 8 *мл* пергидрола, кипятят еще 1 час и после подкисления, экстрагирования и обработки CH_2N_2 получают пентаметиловый эфир норкаранпентакарбоновой к-ты, т. пл. 145—146°. Смесь 5 *г* XIX и 60 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) упаривают до объема $\sim$ 10 *мл* и выделяют соответствующую к-ту (**XXIV**), выход 2 *г*, т. пл. 278—280° (из лед. CH_3COOH); диметиловый эфир, т. пл. 203° (из CH_3OH). Из этилового эфира I и XII после выдерживания 2 дня при $\sim$20° и последующего гидролиза 10%-ным р-ром KOH синтезируют *транс-транс*-1,4-эндоциклопропилен-Δ^5-циклогексентрикарбоновую-2,3,9 к-ту (**XXV**), т. пл. 275° (из водн. CH_3COOH); триметиловый эфир, т. пл. 94° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* триметилового эфира **XVI** с р-ром 1 *г* Na в 10 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, прибавляют 10 *мл* воды, кипятят еще 2 часа и получают **XXV**. Гидрированием над Pt (из PtO_2) **XXV** переводят в *транс-транс*-1,4- эндоциклопропиленциклогексантрикарбоновую-2,3,9 к-ту (**XXVI**), т. пл. 286—288° (из водн. CH_3OH); триметиловый эфир, т. пл. 108° (из CH_3OH). Смесь 20 *г* VIII, 20 *г* VI и 100 *мл* толуола кипятят 36 час. и получают IX [выход 38 *г*, т. пл. 74—75° (из эф.-петр. эф.)], при кипячении (1 час) с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH образующий X, т. пл. 242—244° (из воды). Аналогично получают 9-этил-2,3-диметиловый эфир X [т. пл. 52—54° (из водн. CH_3OH)], который при гидрировании над скелетным Ni-катализатором при $\sim$ 20° и $\sim$ 760 *мм* образовал 1,4-эндоциклопропилен-Δ^2-циклогексентрикарбоновую-2,3,9 (*транс*) к-ту [т. пл. 249—252° (из CH_3OH)], а при $\sim$ 20° и давл. 100 *ат* образовал **XXVI**. К р-ру 8 *г* **IX** в 500 *мл* 8%-ной H_2SO_4 за 4 часа прибавляют 340 *мл* 10%-ного р-ра $NaMnO_4$, нейтрализуют Na_2CO_3, при 50—55° при одновременном пропускании CO_2 обрабатывают еще $\sim$ 270 *мл* 10%-ного р-ра $NaMnO_4$ и получают смесь **XI** (т. пл. 216—218°) и ее ангидрида (т. пл. 189°). Смесь этилового эфира **I**, **XIV** и эфира выдерживают 8 дней при $\sim$ 20° и выделяют 1,4 - эндокарбэтоксициклопропилентетрагидроантрахинон [т. пл. 144—145° (из сп.)], который при окислении воздухом в р-ре CH_3ONa в CH_3OH образовал дигидропроизводное (**XXVII**) [т. пл. 201—202° (из CH_3OH)], а при нагревании (220°, 30 мин.) превратился в антрахинон. Р-р 2,2 *г* **XII** и 2,2 *г* **II** [*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 102—103° (из CH_3OH); *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 117—118° (из CH_3OH)] в 10 *мл* толуола кипятят 8 час. и получают ангидрид *эндо-цис*-1,4-эндоциклопропилен-1-карбокси-Δ^5 - циклогексендикарбоновой-2,3 к-ты (**XVIII**) (**XXIX** к-та), выход 70%, т. пл. 240—242° (из ацетона). Аналогично синтезируют аддукт **XII** и метилового эфира **II** [т. пл. 106—107° (из этилацетата-эф.)], идентичный продукту обработки **XXVIII** CH_2N_2. При этерификации **XXVIII** (H_2SO_4, CH_3OH) получают триметиловый эфир **XXIX** [т. пл. 90,5° (из CH_3OH)], а при гидрировании над Pt (из PtO_2) соответствующее предельное соединение, т. пл. 269—270° (из CH_3COOH). Р-р **XXVIII** в Na_2CO_3 обрабатывают Br_2 в CH_3OH и получают бромлактонодикарбоновую к-ту, т. пл. 232—234° (из воды). Смесь **II**, **XIII** и толуола кипятят 5 час., продукт р-ции обрабатывают CH_3OH, гидролизуют р-ром KOH в CH_3OH и получают *транс*- 1,4-эндоциклопропилен - Δ^5-циклогексентрикарбоновую-1,2,3 к-ту (**XXX**) (т. пл. 218—220° (из воды)], при гидрировании над Pt (из PtO_2) дающую соответствующую предельную к-ту, т. пл. 234—235° (из CH_3COOH). Смесь 1,4 *г* триметилового эфира **XXIX** и р-ра 1,5 *г* Na в 15 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа и после омыления получают **XXX**. Кипячением 7 *г* метилового эфира **II** с 8—10 *г* **VI** в ксилоле в течение 10 час. приготовляют триметиловый эфир 1,4-эндоциклопропилен-$\Delta^{2,5}$-циклогексадиентрикарбоновой-1,2,3 к-ты (**XXXI**), выход 6 *г*, т. кип. 145—150°/0,2 *мм*. При гидрировании **XXXI** над Pt (из PtO_2) получают *транс*-1,4-эндоциклопропиленгексагидрогемимеллитовую к-ту [т. пл. 232—234° (из CH_3COOH)], а при окислении 15%-ным р-ром $NaMnO_4$ — циклопропандикарбоновую-1,2 к-ту. Диеновая конденсация **III** [*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 80—81° (из CH_3OH); *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 96—97° (из CH_3OH)] с **XII** (кипятят в C_6H_6 8 час.) привела к ангидриду 1,4-эндоциклопропилен-5-карбокси-Δ^5-циклогексендикарбоновой-2,3 к-ты, выход 65%, т. пл. 216° (из CH_3COOH); метиловый эфир, выход (из метилового эфира **III** и **XII**) 60%, т. пл. 196° (из CH_3OH). Кипячением (4,5 часа) 3 *г* метилового эфира **III** и 3 *г* **XIII** в C_6H_6 и последующим кипячением продукта р-ции с 25 *мл* CH_3OH синтезирован триметиловый эфир *транс*-1,4-эндоциклопропилен-Δ^5-циклогексентрикарбоновой-2,3,5 к-ты, т. пл. 110° (из водн. ацетона). Смесь 10 *г* метилового эфира **III** с 10 *г* **VI** в ксилоле кипятят 10 час. и получают 10 *г* некристаллизующегося аддукта, т. кип. 130—135°/0,1 *мм*. Нагревают 80 *г* **VIII** при 180°, продукт изомеризации (выход 45 *г*, т. кип. 103—108°/15 *мм*) обрабатывают 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH и получают **IV**, т. пл. 63° (из лигр.); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 71—72° (из CH_3OH); *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 92° (из CH_3OH). При нагревании **VIII** при 150° (4 часа) получают метиловый эфир **III**, кипячение которого (48 час.) с конц. спирт. р-ром KOH приводит к **IV**. Нагревание метило-

вого эфира II при 150° (5 час.) превращает его в метиловый эфир III. Кипячением (4 часа) смеси **IV** и **XII** в толуоле синтезируют ангидрид 1,4-эндоциклопропилен-7-карбоксициклогексендикарбоновой-2,3 к-ты (XXXII), т. пл. 262° (из лед. CH_3COOH). Аналогично приготовляют аддукт метилового эфира **IV** и **XII**, т. пл. 127° (из этилацетата). При гидрировании **XXXII** над Pt (из PtO_2) выделяют соответствующее предельное в-во, т. пл. 258—260°. При 10-часовом кипячении 10,4 *г* метилового эфира **IV** и 14 *г* **VI** в 15 *мл* ксилола выделяют 11,6 *г* триметилового эфира 1,4-эндоциклопропилен-$\Delta^{2,5}$-циклогексадиентрикарбоновой-2,3,7 к-ты, т. кип. 150—180°/0,5 *мм*. После кипячения **V** [*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 82,5° (из CH_3OH)] с **XII** в толуоле в течение 7 час. выделяют соответствующий аддукт, т. пл. 196,5° (из лед. CH_3COOH). Из метилового эфира **V** (5,7 *г*) и **VI** (8 *г*) в ксилоле (выдерживание при 20° 12 час.) и последующем кипячении (10 час.) выделяют 5,3 *г* аддукта, т. кип. 155—160°/0,03 *мм*. И. Ахрем

50260. Продукты дегидрогалогенирования хлорангидрида гексагидротерефталевой кислоты. Бифункциональный кетен и производные бицикло-[2,2,1]-гептанона-7. **Хатчард, Шнейдер** (Dehydrohalogenation products of hexahydroterephthaloyl chloride. A bifunctional ketene and a bicyclo-[2.2.1]-heptan-7-one derivative. Hatchard W. R., Schneider A. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6261—6263 (англ.)

Обработка хлорангидрида гексагидротерефталевой к-ты (I, II к-та) 10-кратным избытком $(C_2H_5)_3N$ в эфире (14 час. при ~20°) приводит к 1,4-циклогександикетену (III), выход 8%, а при взаимодействии I с эквимолярным кол-вом $(C_2H_5)_3N$ в эфире (2 часа кипячения) образуется хлорангидрид 7-оксобицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновой-1 к-ты (IV, V к-та), выход 60%, т. кип. 66,5—68°/1 *мм*, т. пл. 29—30°, $n^{25}D$ 1,5003. **III** легко полимеризуется при слабом нагревании, с влагой воздуха дает смесь *цис*- и *транс*-II, а с 2,5-диметилпиперазином в CH_2Cl_2 дает полиамид. **III** образуется также с незначительным выходом при пиролизе I и **IV** при 575—625°. **IV** не переходит в **III**, а при нагревании (1 час) с лед. CH_3COOH дает **V**, т. пл. 158—160° (из эф.). Гидролиз **IV** водн. щелочью или конц. HCl приводит к смеси *цис*- и *транс*-II. При кипячении **IV** с CH_3OH (30 мин.) образуется метиловый эфир 7,7-диметоксибицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновой-1 к-ты (VI) [выход 90%, т. кип. 88—90°/4 *мм*, т. пл. 39—40° (из петр. эф.)], 3-часовое кипячение которого с водн. NaOH приводит к 7,7-диметоксибицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновой-1 к-те, т. пл. 111—112° (из воды), а 12-часовое кипячение — к смеси *цис*- и *транс*-II. При взаимодействии **IV** с $(C_2H_5)_2NH$ в присутствии Na_2CO_3 в смеси CH_2Cl_2-вода при 5° получен N,N-диэтиламид **V** (**VII**) выход 58%, т. кип. 94—97°/0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4978) и

(CO)—CO—A—CO—(CO)

VIII A = $NHCH_2CH_2NH$,
IX A = $NH(CH_2)_6NH$,
X A = OCH_2CH_2O

N,N′-этилен-*бис*-(7-оксобицикло-[2,2,1]- гептанкарбамид) (**VIII**), выход 18%, т. пл. 215—215,5° (из бзл.-CH_2Cl_2). Аналогично из **IV** и гексаметилендиамина получен N,N′-гексаметилен-*бис*-(7 - оксобицикло-[2,2,1] - гептанкарбамид) (IX), выход 74%, т. пл. 149,5—150,5° (из бзл.), а из **IV** и этиленгликоля — диэфир (X), выход 65%, который при растворении в горячей воде дает смесь *цис*- и *транс*-II. Строение **III** и **IV** подтверждено ИК-спектрами. Приведены ИК-спектры **III**, **IV**, **VI** и **VII**. Н. Кологривова

50261. Из области органических инсектофунгицидов. XXVIII. Синтез некоторых эфиров бицикло-[2,2,1]-гептенил-5-карбинола-2. XXIX. О взаимодействии гексахлорциклопентадиена с некоторыми непредельными соединениями. **Кукаленко С. С., Мельников Н. Н.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 154—157, 157—161

XXVIII. Диеновыми конденсациями циклопентадиена (I) с CHCl=CHCl, CH_2=$CHCH_2Cl$, CH_2=$CHCH_2Br$, CH_2=$CHCH_2OH$ и аллиловыми эфирами некоторых к-т (эквимолекулярную смесь компонентов нагревали 7—12 час. при 160—195° в запаянных трубках) приготовлены 2,3-дихлорбицикло-[2,2,1]-гептен-5 (выход 26,5%, т. кип. 67—70°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5110, d_4^{20} 1,230) и следующие 2-замещ. бицикло-[2,2,1]-гептены-5 (перечисляются заместитель у $C_{(2)}$, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $ClCH_2$, 49, 51—52,5/9, 1,4940, 1,070; $BrCH_2$, 58, 77—79/15, 1,5210, 1,370; $HOCH_2$, 42, 67—70/2,5, 1,5028, 1,040; CH_3COOCH_2, 60, 83,5—84/7, 1,4754, 1,035; $C_2H_5COOCH_2$, 59, 98—100/11, 1,4760, 1,033; *н*-$C_3H_7COOCH_2$, 56, 114—115/11—11,5, 1,4765, 1,016; *изо*-$C_3H_7COOCH_2$, 50, 99/6, 1,4670, 0,990; $ClCH_2COOCH_2$, 48, 127—128/10, 1,4980, 1,172; $C_6H_5COOCH_2$, 61, 186—187/17, 1,5410, 1,103; $NCSCH_2COOCH_2$, 70, 154—156/2, 1,5212, 1,184. В аналогичных условиях при попытках диеновых конденсаций I с фенил-, хлорфенил-, бромфенил- и толилацетиленами выделены только твердые полимерные в-ва, строение которых неизвестно.

XXIX. С целью нахождения новых инсектицидов изучены диеновые конденсации гексахлорциклопентадиена (II) с некоторыми непредельными соединениями. При нагревании в запаянных трубках (10—12 час. при 105—110°) эквимолекулярных смесей II и аллиловых эфиров карбоновых к-т получены следующие эфиры 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2-ил-(6)-карбинола (перечисляются ацил, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3CO, 47, 178—179/8,5—9, 1,5340, 1,5630; C_2H_5CO, 54, 162—163/1,5, 1,5328, 1,5280; *н*-C_3H_7CO, 60, 156—157/0,4, 1,5280, 1,4850; *изо*-C_3H_7CO, 49, 186—187/6,5, 1,5310, 1,4950; $ClCH_2CO$, 39, 173—174/0,4, 1,5510, 1,6500; C_6H_5CO, 31, 196—197/0,4 (т. пл. 65—66°), —, —. Конденсация I с $(C_2H_5)_2PSSCH_2CH$=CH_2 проводилась при 120—125° и привела к 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2-ил-(6)-метилдиэтиловому эфиру дитиофосфорной к-ты, выход 56%, $n^{20}D$ 1,5660, d_4^{20} 1,4859. Диеновые конденсации I с эфирами бицикло-[2,2,1]-гептен-2-ил-(5)-карбинола проходили труднее (эквимолекулярные смеси компонентов нагревали 15 час. при 125—130° в запаянных ампулах) и привели к следующим эфирам 5,6,7,8-тетрахлор-1,4-эндометилен-5,8-эндодихлорметилен-Δ^6-декалил-(3)-карбинола (перечисляются ацил, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3CO, 50, 185—187/0,7, 78—79, —, —; C_2H_5CO, 42, 182—183/0,2, —, 1,5498, 1,4791; *н*-C_3H_7CO, 43, 198—199/0,75, 74—75, —, —; *изо*-C_3H_7CO, 48, 186—187/0,9, 86—87, —, —; $ClCH_2CO$, 34, 201—202/0,2, 70—71, —, —; C_6H_5CO, 48, 227—228/0,4, —, —, 1,4547. 16,4 *г* II и 5 *г* этилвинилового эфира нагревают в запаянной трубке 6 час. при 80—90° и получают 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-этоксибицикло-[2,2,1]-гептен-2, выход 7,5 *г*, т. кип. 134—135°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5358, d_4^{20} 1,5576. 13,6 *г* II и 5 *г* винилизобутилового эфира нагревают 8 час. при 110° в запаянной трубке и получают 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-изобутоксибицикло-[2,2,1]-гептен-2, выход 5 *г*, т. кип. 145—146°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5276, d_4^{20} 1,4460. Синтезированные соединения по инсектицидной активности значительно уступают альдрину и хлориндану. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 36274. В. Андреев

50262. Синтезы в ряду 1,1-диметилокталина-9. **Муссерон, Муссерон-Кане** (Synthèses dans la série de la gemdiméthyl-1 octaline-9. Mousseron Max, Mousseron-Canet Magdeleine), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2156—2160 (франц.)

4-(4′-метилпентен-3′-ил)-циклогексен-3 - карбоновая-1 к-та (I), полученная конденсацией мирцена с CH_2=$CHCOOH$ по Дильсу — Альдеру, при действии

85%-ной H_3PO_3 (35°) циклизуется в 1,1-диметил-9-окталинкарбоновую-7 к-ту (II) (т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, т. пл. 117°) наряду с небольшим кол-вом лактона 1,1-диметил-9-оксидекалинкарбоновой-7 к-ты (III). II при обработке 98%-ной HCOOH (70—80°) образует III (т. кип. 120°/0,5 *мм*), который получается также из I в тех же условиях. Восстановлением III с помощью $LiAlH_4$ получен 1,1-диметил-9-окси-7-оксиметилдекалин (IV), т. кип. 140—145°/0,8 *мм*, т. пл. 129° (из CCl_4). IV дегидратируется в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, образуя 1,1-диметил-7-оксиметил-9-окталин, т. кип. 115°/0,1 *мм*, который получается также при восстановлении II с помощью $LiAlH_4$. Строение II как производного 9-окталина подтверждено образованием из нее III, невозможностью гидрировать II над скелетным Ni, а также данными УФ- и ИК-спектров. Приведены кривые ИК-спектров I—IV, УФ-спектр II. В. Дашунин

50263. **Восстановление трифенилацетонитрила α-водородным атомом бензилмагнийхлорида. Рон, Истхем** (The reduction of triphenylacetonitrile by the α-hydrogen atom of benzylmagnesium chloride. Raaen Vernon F., Eastham Jerome F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6088—6089 (англ.)

Установлено, что восстановление $(C_6H_5)_3CCN$ (I) в $(C_6H_5)_3CH$ (II) посредством $C_6H_5CH_2MgCl$ протекает не через $(C_6H_5)_3CMgCl$ (III), а непосредственно из I через 6-членный промежуточный комплекс (IV). Это положение доказано тем, что из предполагавшихся

C^+—$C(C_6H_5)_3$; N; H; Cl^- IV; Mg—CHC_6H_5

промежуточных продуктов III и $C_6H_5CH_2Cl$ II образуется с ничтожным выходом; при обработке реакционной смеси CO_2 не образуется $(C_6H_5)_3CCOOH$; при гидролизе смеси посредством T_2O T не входит в состав II; при действии $C_6H_5CHTMgCl$ в продуктах р-ции обнаружен $(C_6H_5)_3CT$; в результате гидролиза реакционной смеси, полученной из $(C_6H_5)_3CC^{14}N$, обнаружен $C_6H_5CH_2C^{14}N$. Ю. Волькенштейн

50264. **2-фенил-3-бромбутен-2 в реакции Гриньяра. Пансевич-Коляда В. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 438—441**

2-фенил-3-бромбутен-2 (I) легко вступает в р-цию Гриньяра, однако при этом расходуется только половинное кол-во Mg. Разложение реактива Гриньяра водой приводит к 3,6-дифенилоктадиену-2,6 (II) и 2-фенилбутену-2 (III). Строение II установлено окислением его CrO_3 или O_3 до дифенацила, т. пл. 145,5—146,5° (из бзл.); семикарбазон, т. пл. 199—201° (из сп.). Образование II объясняется изомеризацией I в 2-фенил-1-бромбутен-2, который реагирует по типу р-ции Вюрца. К 20 *г* Mg в эфире прибавляют 40 *г* I (т. кип. 118—120°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5811, d_4^{20} 1,3348), кипятят 1 час, оставляют на 12 час., разлагают водой и разгонкой выделяют 2 *г* III, т. кип. 46,5—48°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5962, d_4^{20} 0,9156, и 14,9 *г* II, т. кип. 156—157°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5750, d_4^{20} 0,9880. 60 *г* II в 100 *мл* абс. эфира обрабатывают при 20—28° 100 *г* 38%-ной CH_3COOOH; через 7 дней выделяют 53 *г* диокиси II, т. кип. 193—204°/3 *мм*, которая, однако, не поддается дальнейшей очистке. В. Беликов

50265. **Окисление ароматических углеводородов кислородом. Окисление 1,1-дифенилбутана, 1,1-дифенилпентана и 1,1-дифенилгексана. Эвентова М. С., Борисов П. П., Чистякова М. В.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 185—189

Способность углеводородов (УВ) ряда дифенилметан (I) — 1,1-дифенилгексан (II) к окислению O_2 возрастает с увеличением С-атомов в цепи вне зависимости от четности или нечетности числа С-атомов. УВ этого ряда менее устойчивы к окислению, чем УВ ряда I — 1,6-дифенилгексан (см. Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, 293; РЖХим, 1956, 25532, 28894; 1957, 76990). Действию O_2 подвергаются *трет*-С-атомы с образованием гидроперекисей, распад которых приводит к образованию бензофенона, продуктов окисления последнего и смол. Действием C_6H_5MgBr на $CH_3(CH_2)_2COOC_2H_5$ получают пропилдифенилкарбинол, который при перегонке превращается в 1,1-дифенилбутен-1, последний при гидрировании дает 1,1-дифенилбутан, выход 81%, т. кип. 140—141°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5581, d_4^{20} 0,9764. Аналогично из $CH_3(CH_2)_3COOC_2H_5$ синтезируют 1,1-дифенилпентан, т. кип. 127—128°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5519, d_4^{20} 0,9641, и из $CH_3(CH_2)_4COOC_2H_5$ получают II, т. кип. 130—131/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5460, d_4^{20} 0,9553. УВ окисляют 3 часа в приборе МГУ при 175° при скорости циркуляции O_2 6 *л/час*. П. Аронович

50266. **О синтезе дихлор- и дийодметильных производных некоторых ароматических соединений. Ваншейдт А. А., Мельникова Е. П., Кухарева Л. В.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 799—800

При действии 4 молей CH_3OCH_2Cl на 1 моль ароматич. углеводорода в присутствии $ZnCl_2$ при 35—40° получены n-бисхлорметильные производные бензола, дифенила, дифенилметана и дифенилоксида, т. пл. 61°, выход 50—70%. Полученные продукты при действии HJ в ацетоне дают с колич. выходом соответствующие дийодиды. Таким образом получены: n-$JCH_2C_6H_4CH_2J$, т. пл. 174°; n-$JCH_2C_6H_4C_6H_4CH_2J$-n, т. пл. 190°; n-$JCH_2C_6H_4CH_2C_6H_4CH_2J$-$n$, т. пл. 172°, и n-$JCH_2C_6H_4OC_6H_4CH_2$-J-n, т. пл. 97°. В. Беликов

50267. **Действие кислых реагентов на 2,4,5-триметоксибензиловый спирт и 2-метокси-4,5-метилендиоксибензиловый спирт. Говиндачари, Нагараджан, Партхасаратхи** (Action of acidic reagents on 2:4:5-trimethoxybenzyl and 2-methoxy-4:5-methylenedioxybenzyl alcohol. Govindachari T. R., Nagarajan K., Parthasarathy P. C.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 912—913 (англ.)

При действии $SOCl_2$ в $CHCl_3$ или в пиридине, HCl в C_6H_6 или 4 н. водн. HCl на 2,4,5-триметоксибензиловый спирт (I) образуются 2,4,5,2′,4′,5′-гексаметоксидифенилметан (II) и CH_2O (ср. РЖХим, 1957, 44693); 2-метокси-4,5-метилендиоксибензиловый спирт (III) при обработке $SOCl_2$ аналогично образует 2,2′-диметокси-4,5-4′,5′-бисметилендиоксидифенилметан (IV). Строение II подтверждено синтезом его из 1,2,4-триметоксибензола (V) и 2,4,5-триметоксибензоилхлорида (VI) через соответствующий бензофенон (VII). 5 *г* азарилового альдегида в 40 *мл* тетрагидрофурана прибавляют к 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира и на следующий день выделяют 4,5 *г* I, т. пл. 73° (из петр. эф.). 4,5 *г* I в 50 *мл* бензола обрабатывают сухим HCl, выделяют 3,6 *г* II, т. пл. 102° (из водн. сп.). Взаимодействие V и VI в присутствии $AlCl_3$ при 80° дает 2,4,5,2′,4′,5′-гексаметоксидифенил. При проведении р-ции в CS_2 при 0—5° получают VII, т. пл. 150—151° (из CH_3OH). 0,2 *г* VII в 10 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 0,2 *мл* 70%-ной $HClO_4$ при 50—60° и 1 *ат* над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C, получают 0,1 *г* II. Восстановлением 2-метокси-4,5-метилендиоксибензальдегида $LiAlH_4$ получают III, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). 0,5 *г* III в 5 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 1 *мл* $SOCl_2$ и получают 0,3 *г* IV, т. пл. 140—141° (из сп.). Приведены максимумы УФ-спектров II и IV. В. Беликов

50268. **Аллильные перегруппировки XXXVIII. Реакции циннамилмагнийгалогенидов и производных аллилбензола со щелочными металлами с ацетофеноном. Де-Вулф, Джонсон, Уагнер, Янг** (Allylic rearrangements. XXXVIII. The reactions of cinnamyl Grignard reagents and alkali metal deriva-

tives of allylbenzene with acetophenone. DeWolfe Robert H., Johnson Duane E., Wagner Ross I., Young William G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4798—4802 (англ.)

При действии $C_6H_5CH{=}CHCH_2MgX$ (I) на ацетофенон (II) образуется 2,3-дифенилпентен-4-ол-2 (III), т. е. р-ция идет с аллильной перегруппировкой, причем 2,5-дифенилпентен-4-ол-2 (IV) обнаружить не удалось. Из $C_6H_5CH{=}CHCH_2Na$ (V) и $C_6H_5CH{=}CHCH_2K$ (VI) с II получен только IV. При действии $C_6H_5CH{=}{=}CHCH_2Li$ на II выделены только аллил-(VII) и пропенилбензол. Дегидратация IV приводит к смеси 1,4-дифенилпентадиена-1,3 и 1,4-дифенилпентадиена-1,4, что подтверждается УФ-спектром. Ранее опубликованное сообщение (Lora — Tomayo M. и др., J. Chem. Soc., 1950, 1418) о том, что взаимодействие I (X = Br) с II приводит к карбинолу $C_{27}H_{18}O$, оказалось ошибочным. В действительности это в-во с. т. пл. 79—80° (из водн. сп.) является дициннамилом и образуется при действии Mg на $C_6H_5CH{=}CHCH_2Br$ (VIII). Из VIII в атмосфере N_2 получен I (X = Br), к которому добавлен II. После разложения, мол. перегонки (95—100°/0,007 *мм*) и хроматографирования на Al_2O_3 выделен (по УФ- и ИК-спектрам) только III с выходом ~ 60%. Также из I (X = Cl) и II с выходом 99% получен III, $n^{25}D$ 1,5728. Действием Na в жидком NH_3 на VII получен V, к которому добавлен II в абс. толуоле. Через 15 мин. смесь разложена NH_4Cl с водой, после экстрагирования в вакууме отогнан II и выделена смесь углеводородов $C_{17}H_{16}$, т. кип. 160—170°/2 *мм*. Дробной кристаллизацией и повторной перегонкой выделены в-ва с. т. пл. 68,5—70° (из эф.) и 95—96° (из CH_3OH-бзл.). Если продукт р-ции не перегонять и обрабатывать при т-ре не выше 30°, то удается хроматографически выделить IV, $n^{25}D$ 1,5934, d_{25}^{25} 1,061 (после мол. перегонки при 100°/0,001 *мм*). Из VI и II после такой же обработки получены исходный II, углеводород C_9 и IV. Дегидратация последнего с CH_3COCl при 100° дала те же углеводороды $C_{17}H_{16}$. Сообщение XXXVII см. РЖХим, 1958, 46599. А. Кост

50269. 2-Терфенил. Плешек, Мунк (*o*-Terfenyl. Plešek Jaromír, Munk Petr), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 980—982 (чешск.)

При воспроизведении работы Рапсона (J Chem. Soc., 1941, 15) установлено, что из продукта взаимодействия 2-циклогексенилциклогексанона (I) с C_6H_5MgBr можно наряду с маслянистой смесью диастереоизомеров выделить кристаллич. 1-фенил-2-циклогексенилциклогексанол-1 (II), который дегидрогенизацией над щел. Pd/Al_2O_3 дает терфенил (III); над кислым катализатором образуется наряду с небольшим кол-вом трифенилена (IV) только нехарактеризуемая смесь. Маслянистая смесь II при дегидрогенизации дает только небольшое кол-во неочищ. III. К C_6H_5MgBr в эфире прибавляют по каплям I, эфир заменяют C_6H_6, кипятят 4 часа и после обычной обработки фракции, кипящие в пределах 150—180°/4 *мм*, растворяют в петр. эфире и вымораживанием выделяют II, т. пл. 58—59°; из маточного р-ра выделяют масло, которое после хроматографирования на Al_2O_3 имело такой же состав и т. кип. 148—152°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5512, d_4^{20} 1,038. Кристаллич. II, нагретый до 300—345° с Pd/Al_2O_3, предварительно прокипяченным в течение 5 мин. с 5%-ным р-ром K_2CO_3, дает III, выход 63%, т. пл. 58—59° (из CH_3OH), наряду с 3,5% IV. Если же катализатор предварительно промывают разб. HCl, образуется при тех же условиях только 3,5% IV. Маслянистая смесь II при тех же условиях дает над щел. катализатором ~2% неочищ. III. При нагревании в течение 1 часа III с Pd/Al_2O_3 до 360—370° III не изменяется. Дегидрогенизацией додекагидротрифенилена над Pd/Al_2O_3 при 280—300° получают IV, выход 81%, т. пл. 198—199° (из бзл.). I. Kovář

50270. Алкилирование анизола и фенетола олефинами в присутствии серной кислоты. Мамедалиев Ю. Г., Мишиев Д. Е., Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 8, 31—37 (рез. азерб.)

Подобраны оптимальные условия алкилирования анизола (I) и фенетола (II) в присутствии H_2SO_4 пропиленом (III), *н*-бутеном (IV) и изобутеном (V). Скорость р-ции падает в ряду V > IV > III. В принятых условиях этилен не реагирует с I и II. В смесь 72,4 *г* 85%-ной H_2SO_4 и 40 *г* I вводят при 18° 15,4 *г* III со скоростью 2 *л/час* и перемешивают 20—30 мин. Остальные р-ции проводят в аналогичных условиях. При т-ре выше 18° и при применении H_2SO_4 более высокой конц-ии происходит сульфирование. Перечисляются взятый эфир, олефин, кол-во непрореагировавшего эфира в %, выходы моноалкильного и полиалкильных замещенных в %: I, III, 33, 53,7, 4,6; II, III, 45,5, 41,1, 3,6; I, IV, 21,1, 64,4, 2; II, IV, 28, 61, 3; I, V, 14, 70,5, 3,5; II, V, 22,4, 67,2, 3. П. Аронович

50271. Аллильные перегруппировки 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и близких соединений. Захаркин Л. И., Корнева В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1344—1348

При действии C_2H_5ONa (I) в спирте на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 (II) образуется $C_6H_5CH{=}CHCH(OC_2H_5)_2$ (III) и побочно $C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH{=}CH_2$ (IV). Р-ция, повидимому, идет через стадию аллильной перегруппировки (АП) II с образованием $C_6H_5CH{=}CHCHCl_2$ (V), который с I превращается в III, либо с аллильной изомеризацией (АИ) дает $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH{=}CHCl$, претерпевающий тут же прототропную АП в C_6H_5-$C(OC_2H_5){=}CHCH_2Cl$. Последнее в-во при АИ с отщеплением HCl дает IV. Из I и V получена смесь равных кол-в III и IV. Аналогично из $C_6H_5CH_2C$-$(CH_3){=}CCl_2$ (VI) и *н*-C_4H_9ONa (VII) образуется $C_6H_5CH{=}C(CH_3)CH(OC_4H_9\text{-}н)_2$ (VIII); из $(C_6H_5)_2CHCH{=}{=}CCl_2$ (IX) с VII получен $(C_6H_5)_2C{=}CHCH(OC_4H_9)_2$ (X) и, предположительно, $(C_6H_5)_2C(OC_4H_9)CH{=}CHCl$. Взаимодействие I с $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH{=}CCl_2$ (XI) идет с АП и дает $C_6H_5C(OC_2H_5)_2C{\equiv}CH$ (XII), который образуется также из I с $C_6H_5CH{=}CHCCl_3$. К нагретому р-ру I (из 11,2 *г* Na и 140 *мл* спирта) постепенно прибавлено 30 *г* II. Через 2 часа (~100°) спирт отогнан в вакууме, а из остатка выделен IV, т. кип. 77—78°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960, d_4^{20} 0,9744, и III, т. кип. 105—106°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5140, d_4^{20} 0,9804, идентифицированный превращением в 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) коричного альдегида и гидрированием над $Pd/BaSO_4$ с превращением в ДНФГ β-фенилпропионового альдегида. Из IV после гидрирования получен ДНФГ пропиофенона. Аналогично из 20 *г* II и VII в бутаноле получено 8,5 *г* дибутилкеталя фенилвинилкетона, т. кип. 110—112°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4925 d_4^{20} 0,9420, и 13,5 *г* дибутилацеталя коричного альдегида, т. кип. 138—140°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040, d_4^{20} 0,9454; из VI и VII выделен VIII, т. кип. 145—146°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, d_4^{20} 0,9425, превращенный в ДНФГ α-метилкоричного альдегида. Из IX с VII после гидролиза получено 73% $C_6H_5CH{=}CHCHO$. Из реакционной смеси (до гидролиза) выделен X, т. кип. 178—179°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5415, d_4^{20} 0,9984. Также действием VII на $C_6H_5CH(CH_3)CH{=}CCl_2$ с последующим гидролизом получен $C_6H_5C(CH_3){=}CHCHO$; ДНФГ, т. пл. 209—210° (из лед. CH_3COOH); из 15 *г* XI (4 часа, ~ 100°) с I образуется 10,7 *г* XII, т. кип. 80—81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5072, d_4^{20} 1,0085, который превращен в ДНФГ фенилэтинилкетона, т. пл. 114,5—115° (из лед. CH_3-$COOH$). При гидрировании XII получен пропиофенон; ДНФГ, т. пл. 189—190°. VI (т. кип. 75—76/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5421) синтезировали действием $ClCH_2C(CH_3){=}CCl_2$ и $AlCl_3$ на C_6H_6. А. Кост

50227. **Действие альдегидов на хлористый бензилмагний и некоторые его гомологи. Жако-Гийармо** (De l'action d'aldéhydes sur le chlorure de benzylmagnésium et quelques homologues. Jacot-Guillarmod A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1639—1652 (франц.)

При действии RCHO (**I**), где R = C_6H_5 (**Ia**), C_3H_7 (**Iб**), *изо*-C_3H_7, $C_4H_9CH(C_2H_5)$ или $C_3H_7CH=C(C_2H_5)$ (**Iв**), на $C_6H_5CH_2MgCl$ (**II**) или его гомологи, замещ. в ядре (ЗЯ) или в α-положении цепи (ЗЦ), наряду с продуктами нормального течения р-ции общей ф-лы ArCHOHR (**III**) получаются 6-RCH(OH)ArCH(R′)CH(OH)R (**IV**), R′ = H, CH_3 или C_2H_5 [которые иногда циклизуются в замещ. изохроманы, напр. в 1,3-дифенил-5,8-диметилизохроман (**V**)], а также ArC(R)(R′)-C(R)(R′)Ar (**VI**), где R и R′ = H, CH_3 или C_2H_5. Строение **IV** подтверждают окислением до бензолполикарбоновых к-т. В отдельных случаях **III** вовсе не образуются. При р-ции **Iв** с **II** получаются **III** (Ar = $C_6H_5CH_2$, R = $C(C_2H_5)=CHC_3H_7$) (**IIIa**) и $[C_3H_7CH=C(C_2H_5)CH(CH_2C_6H_5)]_2O$ (**VII**). **III** (Ar = C_6H_5, R = $C(C_2H_5)=CHC_3H_7$) (**IIIб**), образующийся при действии **Iв** на C_6H_5MgBr (**VIII**), легко дегидратируется в $C_6H_5CH=C(C_2H_5)OH=CHC_2H_5$ (**IX**) и $[C_3H_7CH=C(C_2H_5)CH(C_6H_5)]_2O$ (**X**). Хлорированием (80—110°, облучение или 100—120°) или хлорметилированием [1,3 моля 37%-ного CH_2O, 530 *г* HCl (*d* 1,12), насыщение HCl] различных ксилолов или 2-$ClC_6H_4CH_3$ синтезированы $ArCH_2Cl$ (**XI**) и уточнены их свойства [приводятся Ar, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, *nD* (в скобках т-ра в °C), d_4 (в скобках т-ра в °C)]: 2-$CH_3C_6H_4$, 42, 81—82, 1,543 (21) 1,083 (21); 2-ClC_6H_4, 80, 88, —, —; 3-$CH_3C_6H_4$, 40, 75—76, 1,537 (19), 1,073 (17); 4-$CH_3C_6H_4$, 37, 77, 1,538 (19), 1,065 (19); 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 62, 94, 1,537 (18), 1,058, (19); 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$ (**XIa**), 65, 90, 1,536 (18), 1,056 (18). Действием HX, где X = Cl или Br, на $C_6H_5C(R)(R')OH$ получают $C_6H_5C(R)(R')X$ (**XII**) [приводятся R, R′, X, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, *nD* (в скобках т-ра в °C), d_4^{18}]: H, CH_3, Cl (**XIIa**), 57, 67, 1,528 (17), 1,058 (выделяют также $[C_6H_5CH(CH_3)]_2O$, т. кип. 143—144°/10 *мм*, $n^{18}D$ 1,543, d_4^{19} 1,006); H, C_2H_5, Br (**XIIб**), 90, 95, 1,549 (19), 1,295; CH_3, CH_3 Cl (**XIIв**), —, — (разл.), 1,518 (20), 1,040. Действием **I** на **II** получают **III** (Ar = C_6H_5) [приводятся R, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (в скобках т-ра в °C), d_4 (в скобках т-ра в °C)]: C_3H_7, 72—76/0,2, 1,517 (18), 0,964 (18); *изо*-C_3H_7, 114—116/11, 1,505 (22), 0,959 (22); $C_4H_9CH(C_2H_5)$ (**IIIв**), 107—108/0,2, 1,500 (19), 0,936 (19). Уксусный эфир **IIIв**, т. кип. 122°/0,6 *мм*, $n^{18}D$ 1,482, d_4^{18} 0,949. 1 моль **Iб** в 150 *мл* эфира и 1 моль ЗЯ кипятят 1—3 часа, после обычной обработки получают **III** (R = C_3H_7), **IV** (R = C_3H_7, R′ = H) и **VI** (R = R′ = H); приводятся Ar (для **III** и **VI**), выход **III** в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (в скобках т-ра в °C), d_4 (в скобках т-ра в °C), Ar (для **IV**), т. кип. **IV** в °C/*мм*, $n^{18}D$ или т. пл. в °C, т. пл. **VI** в °C: 2-$CH_3C_6H_4$, 45, 86—89/0,2, 1,511 (18), 9,961 (18), 2-$CH_3C_6H_3$ (**IVa**), 147/0,4, 1,523, 65; 2-ClC_6H_4, 40, 84—86/01, 1,524 (17), 1,078 (18), 2-ClC_6H_3, —, —, 64; 3-$CH_3C_6H_4$, 57, 77/0,1, 1,506 (19), 0,948 (19), 3-$CH_3C_6H_3$ (**IVб**), 150—154/0,4, 99—100, — (т. кип. 100—101°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,523, d_4^{20} 0,964); 4-$CH_3C_6H_4$, 45 85—88/0,1 1,497 (19), 0,948 (19), 4-$CH_3C_6H_3$, 142—143/0,1, 108, 82; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 25, 125—135/10, —, —, 2,4-$(CH_3)_2C_6H_2$, 155—157/0,1, 1,519 (18), 68—69; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 60, 83—84/0,1, 1,504 (22), 0,955 (20), 2,5-$(CH_3)_2C_6H_2$ (**IVв**), 165—167/0,1, 145—147, 107—108 (**VIa**). Окислением **IVa** — в щел. р-ром $KMnO_4$ получают $C_6H_3(COOH)_3$-1,2,3, т. пл. 190—192° (из воды), $C_6H_3(COOH)_3$-1,2,4, т. пл. 232—234°, и, по-видимому, $C_6H_2(COOH)_4$-1,2,3,4, т. пл. 232°. 106 *г* **Ia** в 200 *мл* эфира, прибавляют к ЗЯ, полученному из 170 *г* **XIa** в 600 *мл* эфира, выделяют 77 *г* **III**, где Ar = 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, R = C_6H_5 (**IIIг**), т. кип. 125—126°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,571, d_4^{20} 1,048, 60 *г* **VIa**, а также 27 *г* частично циклизованного **IVв**. К 2 *г* **IIIг** в 10 *мл* CH_3COOH прибавляют воду до мути и несколько капель конц. H_2SO_4, через несколько часов выделяется **V**, т. пл. 124—126° (из водн. сп., затем из разб. CH_3COOH). 2,5 моля **Iв** в 250 *мл* эфира прибавляют к ЗЦ, полученному кипячением (1 час) 0,57 моля **XIIa**, 0,93 моля C_2H_5Br (**XIII**), 600 *мл* эфира и 36,5 *г* Mg, кипятят 1 час, получают 132 *г* $C_3H_7COOCH_2CH(C_2H_5)CHOHC_3H_7$ (**XIV**) (т. кип. 85°/0,1 *мм*) и 29,5 *г* частично этерифицированного **IV** (Ar = C_6H_4, R = C_3H_7, R′ = CH_3) (**IVг**), т. кип. 143—145°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,520 (после омыления). Охлаждением **XIV** выделяют **VI** (Ar = C_6H_5, R = CH_3, R′ = H), т. пл. 122°. Омылением **XIV** получают C_3H_7COOH и 2-этилгександиол-1,3, т. кип. 70—71°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,461, d_4^{20} 0,942. Окислением **IVг** щел. $KMnO_4$ получают *о*-$C_6H_4(COOH)_2$ (**XV**). 1 моль **Iб** в 250 *мл* эфира прибавляют к кипящему р-ру ЗЦ, полученному из 1 моля **XIIб**, кипятят 1 час, из половины реакционной массы (РМ) выделяют **Iв** (динитрофенилгидразон, т. пл. 119°), смесь **XIV** и **VI** (Ar = C_6H_5, R = C_2H_5, R′ = H) (кристаллизуется при охлаждении, т. пл. 88—89°) и неочищ. **IV** (Ar = C_6H_4, R = C_3H_7, R′ = C_2H_5 (**IVд**), т. кип. 140—150°/0,1 *мм*. Ацетилированием второй половины РМ [20—25°, $(CH_3CO)_2O$ (**XVI**) в NC_5H_5 (**XVII**), 48 час.] получают 13 *г* диуксусного эфира **IVд**, т. кип. 135—137°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,496, d_4^{18} 1,015 [окисляется $KMnO_4$ до **XV** и $(COOH)_2$ (**XVIII**)]. Смесь 0,7 моля **XIIв**, 1 моля **XIII** в 700 *мл* эфира и 3моля **Iб** в 200 *мл* эфира кипятят с Mg до растворения и еще 3 часа, выделяют ~40%, по-видимому, $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$, $C_2H_5CHOHC_3H_7$ (т. кип. 135°, $n^{18}D$ 1,410), 90 *г* **XIV** и 47 *г* **VI** (Ar = C_6H_5, R = R′ = CH_3), т. пл. 113—114°; остаток от перегонки при окислении щел. $KMnO_4$ дает только **XVIII**. 1 моль **Iв** в 500 *мл* эфира прибавляют при кипячении к **VIII** (из 1 моля C_6H_5Br, 27 *г* Mg и 400 *мл* эфира), обычным способом выделяют 10 *г* **Iв**, 95 *г* **IX** (т. кип. 103°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,563, d_4^{18} 0,924) и 65 *г* **X** (т. кип. 186—190°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,536, d_4^{20} 0,963). Из **IX** гидрированием (скелетный Ni (СК), 140—150°) получают $C_6H_5CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ (**XIX**) (т. кип. 61—63°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,492, d_4^{20} 0,868), а из **X** получают $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH(C_6H_5)]_2O$ (**XX**) (т. кип. 166—168°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,510, d_4^{20} 0,939). 40 *г* неочищ. продукта р-ции между **Iв** и **VIII** ацетилируют (**XVI** в **XVII**, размешивание 14 час. при т-ре ~20°, 48 час. при т-ре ~20°), получают 41 *г* $C_6H_5CH(OCOCH_3)C(C_2H_5)=CHC_3H_7$ (т. кип. 145—147°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,500, d_4^{20} 0,973). Перегонкой в присутствии 1% Na_2CO_3 осторожно нейтрализованного эфирного р-ра продукта р-ции **Iв** и **XIII**, полученного после растворения Mg-солей, выделяют **IIIб** (т. кип. 106—108°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,517, d_4^{20} 0,957). Гидрированием 145 *г* **IIIб** (СК, 100—140°) получают 27 *г* **XIX** и 91 *г* **IIIв**. 0,2 моля **IX** и 20 *г* малеинового ангидрида (**XXI**) нагревают (130—140°) 12 час., получают 45 *г* 3-фенил-14,6-диэтил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида, т. кип. 180—183°/0,1 *мм*, т. пл. 78—79° (из петр. эф.). Действием 22 *г* PBr_3 на 45 *г* **IIIв** (3 часа, 60—70°) получают $C_6H_5CHBrCH(C_2H_5)C_4H_9$ (**XXII**), т. кип. 142—144°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,527, d_4^{20} 1,145. 0,17 моля **IIIв** по каплям прибавляют к 4 *г* Na в 150 *мл* толуола, кипятят ~6 час., при кипении прибавляют 0,15 моля **XXII**, кипятят 30 час., выливают в воду, экстрагируют **XX** эфиром, выход 30%. 1,5 моля **Iв** в 350 *мл* эфира прибавляют к **XI** (Ar = C_6H_5) и 41 *г* Mg в 600 *мл* эфира, из 3/4 части РМ выделяют 139 *г* **IIIa** (т. кип. 116—118°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,519, d_4^{20} 0,951) и 11 *г* **VII** (т. кип. 165—169°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,544, d_4^{20} 0,983); действием **XVI** на 1/4 часть РМ в **XVII** при т-ре ~20° получают уксусный эфир **IIIa**, т. кип. 99—101°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,486, d_4^{20} 0,959. Медленной перегонкой 62 *г* **IIIa** и 2 *г* $KHSO_4$ получают 54 *г*

$C_6H_5CH{=}CHC(C_2H_5){=}CHC_3H_7$ **(XXIII)** (т. кип. 141—143°/10 *мм*, $n^{17}D$ 1,554, d_4^{20} 0,906), который гидрированием (СК, 100—150°) превращают в $C_6H_5CH_2CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$, т. кип. 126—128°/10 *мм*, $n^{17}D$ 1,489, d_4^{20} 0,858. 17 *г* **XXIII** и 8,5 *г* **XXI** нагревают (120°) 12 час., получают 20 *г* 3-фенил-5-этил-6-пропил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида, т. кип. 160—170°/0,2 *мм*, т. пл. 110—111° (из водн. CH_3COOH). Все т-ры плавления исправлены. В. Скородумов

50273. Взаимодействие ароматических соединений со спиртами в присутствии кислых катализаторов. III. Взаимодействие фенола с диолами в присутствии фосфорной кислоты. Лосев И. П., Смирнова О. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 363—365

При конденсации C_6H_5OH (40 *г*) с 1,4-бутандиолом (I) (30 *г*) в присутствии 166,6 *г* фосфорной к-ты (10 час., 180—200°) получены: монофениловый эфир I, т. кип. 212—215°, $n^{20}D$ 1,5350, d_4^{20} 1,0334; 4-(*п*-оксифенил)-бутанол-1 (II), т. кип. 232—235°, $n^{20}D$ 1,5301, d_4^{20} 1,0352, и 1,4-ди-(*п*-оксифенил)-бутан, т. кип. 247—249°. При окислении II $K_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH получен γ-(*п*-оксифенил)-масляный альдегид, т. кип. 221—223°, $n^{20}D$ 1,5389, d_4^{20} 1,0482. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 436. В. Беликов

50274. Синтез некоторых *п,п'*-полиметилендибензальдегидов. Жонен, Баэр (Synthèse de quelques aldéhydes *p,p'*-polyméthylène-dibenzoiques. Jaunin R., Baer T.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 1, 104—107 (франц.; рез. англ.)

Для получения макроциклич. соединений разработан метод синтеза диальдегидов общей ф-лы *п*-$OHCC_6H_4(CH_2)_nC_6H_4CHO$-*п* (I) путем хлорметилирования соответствующих дифенилалканов (ДФА) и превращения *п,п'*-дихлорметильных производных ДФА (II) в I по описанному методу (Kröhnke F., Ber., 1938, 71, 2583). I, $n = 6$, получен также из *п*-$HOOCC_6H_4(CH_2)_6C_6H_4COOH$-*п* (РЖХим, 1956, 43116). К р-ру 0,1 моля ДФА в 100 *мл* CS_2 при —20° прибавляют 26 *мл* CH_3OCH_2Cl и затем понемногу 7,3 *мл* $SnCl_4$, через 1 час при —15 —(—20°) выливают на лед и получают II. 0,02 моля II, 0,048 моля безводн. пиридина и 50 *мл* абс. спирта нагревают на водяной бане до прекращения помутнения пробы при разбавлении водой (5—6 час.), охлаждают, прибавляют 0,44 моля *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$ в 60 *мл* спирта, 40 *мл* 1 н. NaOH и через 2 часа при 20—30° выливают на смесь льда и 20%-ной HCl; получают I, которые характеризуют в виде дианилов. Приведены *n*, выход в % и т. пл. в °C (везде испр.) II, выход в % и т. пл. в °C I (из лигр.), т. пл. в °C дианила: 6, 42, 77—78, 73, 86—87, 131—132; 8, 56, 77—79, 81, 77,5—78,5, 112—115; 9, 59, 82—84, 82, 59—61, 90—93; 10, 35, 83—86, 75, 77,5—79, 112—114. Смесь 0,01 моля N-метиланилида III, т. пл. 101—102° (из сп.), в 50 *мл* тетрагидрофурана и 0,01 моля $LiAlH_4$ в миним. кол-ве тетрагидрофурана оставляют при 0° на 3 часа, разлагают HCl-к-той и получают I, $n = 6$, с выходом 68%. В. Беликов

50275. Перегруппировка α,β-эпоксикетонов. VII. Система окиси α-этилбензальацетофенона. Хаус, Риф (The rearrangement of α,β-epoxy ketones. VII. The α-ethylbenzalacetophenone oxide system. House Herbert O., Reif Donald J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24 6491—6495 (англ.)

Взаимодействием C_6H_5CHO с бутирофеноном и HCl после дегидрохлорирования хинолином получено 70% *транс*-(**Ia**) и 30% *цис*-изомера (**Iб**) α-этилбензальацетофенона. Состав определялся хроматографированием в газовой фазе. После облучения этой смеси УФ-светом 24 часа в циклогексане она содержала равные кол-ва **Ia** и **Iб**. Перегонкой на колонке выделено 22,6% **Iб**, т. кип. 115°/0,25 *мм*, 128—130°/0,38 *мм*, т. пл. 32—33° (из водн. CH_3OH), $n^{25}D$ 1,5965, и 30,8% **Ia**, т. кип. 128—130°/0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,6070, т. пл. 47,5—48,5° (из водн. CH_3OH, гексана). Для доказательства конфигурации осуществлен встречный синтез **Ia** и **Iб**. К суспензии 0,13 *г* Li в 25 *мл* эфира за 1 час добавлено 1,5 *г* *транс*-2-бром-1-фенилбутена-1 (т. кип. 126,5—127,5°/20 *мм*, $n^{22}D$ 1,5756, стереохимич. чистота 92,3%) в 25 *мл* эфира. Через 4 часа при —20 — (—28°) выделена в виде анилиновой соли с выходом 29% *цис*-2-этилкоричная к-та (**IIб**), т. пл. 80,6—81,2°. *Транс*-к-та (**IIa**) не найдена. При подкислении выделена **IIб**, т. пл. 36,8—37,8° (из петр. эф.). Действием $(COCl)_2$ на Na-соль **IIб** в пиридине получен хлорангидрид (**IIIб**), который с NH_4OH дает *цис*-амид, выход 33%, т. пл. 108,8—109,8° (из бзл.-бзн.). Если брать $SOCl_2$ или PCl_5, то из **IIб** образуется хлорангидрид **IIa** (**IIIa**), который получен также из **IIa** и $SOCl_2$. Из 0,15 моля C_6H_5MgBr и $CdCl_2$ получен $(C_6H_5)_2Cd$, к которому в бензольном р-ре прибавлено 0,102 моля **IIIa**. После кипячения 3 часа выделено 16,51 *г* смеси **Ia** и **Iб** (3 : 1), откуда после газовой хроматографии получено 9,5% **Ia** и 7,9% **Iб**. Аналогично из **IIIб** после хроматографирования на Al_2O_3 получено 16% **Iб**. В более жестких условиях помимо **Iб** образуется 2-этилинденон, т. кип. 140—150°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 247—248° (разл.). К р-ру 5 *г* **Ia** в 80 *мл* CH_3OH добавляли 6 *мл* 30%-ной H_2O_2, затем при 8° прибавляли по 2 *мл* 6 н. NaOH через 2, 15, 19 и 26 час. После выливания в воду получено 60% окиси **Ia** (**IVa**), т. пл. 37—38° (из водн. CH_3OH). При попытке синтезировать аналогично или действием надуксусной к-ты (**V**) окись **Iб** (**IVб**) выделен только исходный **Iб**. Поэтому **Iб** восстановлен $LiAlH_4$ с выходом 73,5% до *цис*-2-этил-1,3-дифенилпропен-2-ола-1, т. кип. 150°/0,2 *мм*, который окислен **V** до *цис*-2-этил-2,3-эпокси-1,3-дифенилпропанола-1 (**VI**), выход 71,2%, т. пл. 98,8—99,8° (из гексана). Окисление **VI** действием CrO_3 в пиридине (РЖХим, 1953, 6522) привело к **IVб**, выход 73%, т. пл. 81,5—82,5° (из гексана). При действии BF_3 в C_6H_6 (30 мин., ~20°) **IVa** превращается в 1,2-дифенилпентандион-1,3 (**VII**), выход 47%, т. пл. 93—95° (из бзн.), который с $C_6H_5NHNH_2$ в CH_3COOH легко образует 3-этил-1,4,5-трифенилпиразол (**VIII**), выход 85%, т. пл. 138—139° (из гексана). **IVa** непосредственно в **VIII** не превращается. Аналогичная перегруппировка **IVб** с BF_3 также проводит к **VII**, выход 59%. При кипячении 1 час со спирт. KOH происходит расщепление **VII**, причем выделены: дезоксибензоин, C_6H_5COOH и 1-фенилбутанон-2. Приведены максимумы УФ- и ИК-спектров полученных в-в. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 74373. А. Кост

50276. Реакции этинилирования. III. Превращения хинонов под действием ацетилена. Рид, Шмидт (Äthinierungsreaktionen. III. Umsetzung von Chinonen mit Acetylen. Ried Walter, Schmidt Hans-Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2553-2561 (нем.)

п-Бензохинон (I) при действии $HC{\equiv}CNa$ (II) в жидком NH_3 присоединяет 2 моля C_2H_2 (III) с образованием 1,4-диэтинил-1,4-диоксициклогексадиена-2,5 (IV). Р-ция идет при т-ре от —33 до —40°; при понижении или повышении т-ры выделен только гидрохинон. При нагревании с HCl (к-та) **IV** превращается в *п*-$HC{\equiv}CC_6H_4COCH_2Cl$ (**V**). Разб. H_2SO_4 и разб. CH_3COOH изомеризуют **IV** иначе, давая 2,4-диэтинилфенол (**VI**). Р-ция Кучерова с **IV** приводит к неустойчивому 1,4-диацетил-1,4-диоксициклогексадиену-2,5, который теряя CH_3COOH, переходит в *п*-$HOC_6H_4COCH_3$ (**VII**). Рассмотрен карбениевый механизм превращения **IV** в **V**. Для доказательства строения гидрированием из **IV** получен 1,4-диэтилциклогександиол-1,4 (**VIII**), а из **VI** 2,4-диэтилфенол (IX). Аналогично I присоединяют 2 молекулы III, хлоранил (X), нафтохинон-1,4 (XI), антрахинон-9,10 (XI) и фенантренхинон-9,10 (**XII**). 9,10-диэтинил-9,10-диокси-9,10-дигидрофенантрен

(XIII), полученный из XII и II, после гидрирования дает *транс*-9,10-диэтил-9,10-диокси-9,10-дигидрофенантрен (XIV), поэтому IV предположительно приписано *транс*-строение. Толухинон присоединяет только 1 молекулу III, давая 4-этинилтолухинол (XV). 2-метилнафтохинон-1,4 (XVI) с II дал только смолу, а с HC≡CLi образовалась смесь 1-кето-2-метил-4-этинил-4-окси-1,4-дигидронафталина (XVII) и 2-метил-3-амино-4-этинил-4-окситетралона-1 (XVIII). При нагревании XVIII легко теряет NH_3, превращаясь в XVII. Гидрирование над Pd/C как XVII, так и XVIII, дает 2-метил-4-этил-4-окситетралон-1 (XIX), но над скелетным Ni XVII теряет III, превращаясь в 2-метилнафтогидрохинон. Также при гидрировании IV над скелетным Ni получен *п*-$C_6H_4(OH)_2$. XVIII устойчив к действию к-т (образует хлоргидрат), тогда как XVII под влиянием разб. к-т превращается в в-ва неустановленного строения. При нагревании XVII и XVIII с 2 н. NaOH отщепляется III (а также NH_3 от XVIII) и наблюдается фиолетовое или синее окрашивание. В одном из опытов из XVI побочно был получен 2-метил-3-амино-1,4-диэтинил-1,4-диокси-1,4-дигидронафталин с т. пл. 143° (т. е. с такой же, как у XVII и XVIII), но этот опыт не удалось воспроизвести. Из нафтохинона-1,2 и II получена только смола; аценафтенхинон в этих условиях реагирует с NH_3, превращаясь в 2,3;5,6-ди-(нафтилен-1,8)-пиразин. К II (из 11 *г* Na в 300 *мл* жидкого NH_3) при т-ре от —33 до —40° — за 20 мин. прибавляют 26 *г* I или его р-р в 200 *мл* абс. толуола. Через 8—10 час. при ~20° нейтрализуют, добавляя 33 *г* NH_4Cl, и испаряют NH_3. Толуол сливают, а из остатка экстракцией выделяют IV, выход 30—45%, т. пл. 196° (из бзл.-лигр.-диоксана, 1:1:1, и воды); диацетат, т. пл. 144—145°. Гидрирование IV над Pd/C в спирте дает VIII, т. пл. 143° (из хлф.). Нагревают 1 *г* IV с 10 *мл* 2 н. HCl 2 мин. при 80° и получают V, выход 36%, т. пл. 92° (из лигр.); 2,4-ди-нитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (разл.). При кипячении 10 мин. 7 *г* IV, 50 *мл* воды, 5 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 50 *мл* C_6H_6 получают VI, выход 49%, т. пл. 60° (из петр. эф.), т. кип. 108—110°/12 *мм*. Гидрирование VI над Pd/C дает IX, т. кип. 158—160°; фенилуретан, т. пл. 94° (из лигр.). Р-р 2 *г* IV в 20 *мл* CH_3OH при охлаждении льдом добавляют к смеси 0,5 *г* HgO, 0,02 *г* Cl_3CCOOH, 0,5 *мл* эфирата BF_3 и 2 *мл* CH_3OH. Через 10 мин. при 0° и 30 мин. при ~20° выделяют VII, выход 77%, т. пл. 107° (из бзл.). Аналогично синтезу IV из X (—40°, 6 час.) синтезирован 2,3,5,6-тетрахлор-1,4 - диэтинил-1,4 - диоксициклогексадиен-2,5 (XX), выход 17%, т. пл. 234° (разл.; из лигр.-диоксана, 1:1). Также из XI (—55, —60°, 2 часа и 7 час. —40°) получен с выходом 15% 1,4-диэтинил-1,4-диокси-1,4-дигидронафталин, т. пл. 122—123° (из бзл.), при гидрировании которого индивидуальное в-во выделить не удалось. Из XI с II (—40°, 20 час.) выделен с выходом 60% 9,10-диэтинил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен (XXI), т. разл. 199° (из бзл.-лигр.-диоксана). Из XII с II получен XIII, выход 50%, т. пл. 196° (из бзл.). При гидрировании над скелетным Ni из XIII образуется XIV, т. пл. 121° (из бзл.). Также из XXI получен 9,10-диэтил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен, т. пл. 170° (из лигр.). Р-ция толухинона с II приводит (—40°, 7 час.) с выходом 13,5% к XV, т. пл. 95—96° (из бзл.). Из 0,9 *г* Li в 150 *мл* жидкого NH_3 получен HC≡CLi, к которому при т-ре от —40 до —60° добавляют 10 *г* XVI. Через 5—6 час. после нейтр-ции NH_4Cl, испарения NH_3, экстрагирования водой и эфиром в остатке XVIII, выход 49%, т. пл. 143° (из бзл. и толуола); хлоргидрат начинает разлагаться при 200° и не плавится при 300°; семикарбазон, т. разл. 218—220°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. > 230°. Из эфирного р-ра при синтезе XVIII выделен XVII с выходом 17,5%, т. пл. 143° (из бзл.); ацетат, т. пл. 147°. Кипячение XVIII с р-ром соды и CH_3OH приводит количественно к XVII. При гидрировании XVII или XVIII над Pd/C в спирте получают XIX, т. пл. 111—112° (из бзл.-лигр.). Также из XX (в этилацетате) получен 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диэтилциклогександиол-1,4, т. пл. 136—138°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46665. А. Кост

50277. **Реакции этинилирования. Сообщение IV. Синтез *бис*-кумуленов. О 9,10-*бис*-3,3-дифенилпропадиенилиден-9,10-дигидроантрацене.** Рид, Данкерт (Synthese von *Bis*-Kumulenen. Über das 9,10-*Bis*-(3,3-diphenyl-propadienyliden)-9,10-dihydro-anthracen. Äthinierungsreaktionen, IV. Mitteilung. Ried W., Dankert G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 18-19, 614—615 (нем.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1957, 57460) осуществлена конденсация антрахинона с ацетиленбензгидролом под действием $LiNH_2$ в жидком NH_3. Полученный 9,10-диокси-9,10-*бис*-(3-окси-3,3-дифенил-1-пропинил) - 9,10-дигидроантрацен (I) восстановлен $SnCl_2$-HCl в 9,10-*бис*-(3,3-дифенилпропадиенилиден)-9,10-дигидроантрацен, т. пл. > 360°. I может быть получен также из 9,10-диокси-9,10-диацетиленил-9,10-дигидроантрацена при обработке $NaNH_2$ или KNH_2 в жидком NH_3 или гриньяровским синтезом из бензофенона. И. Леви

50278. **О горьких веществах хмеля. XII. О 4-дезоксигумулоне.** Ридль, Хюбнер (Über Hopfenbitterstoffe. XII. Zur Kenntnis des 4-Desoxy-humulons. Riedl Wolfgang, Hübner Herbert), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2870—2876 (нем.)

При действии γ,γ-диметилаллилбромида (I) и KOH на 2,4,6-$(HO)_3C_6H_2COCH_2CH(CH_3)_2$ (II) синтезирован 3,5-дипренилфлороизовалерофенон (III), идентичный с 4-дезоксигумулоном, который образуется при окислении гумулона (Riedl W., Chem. Ber., 1952, 85, 692). Изучена хроматография на бумаге для дегидродиизоэвгенола, дегидродикониферилового спирта, оксиматайрезинола, матайрезинола, лиовила, кетоматайрезинола, 3,4-диванилилтетрагидрофурана и α-конидендрина. Приведены значения $R_m = \lg(1/R_f - 1)$ для фазовой системы ацетальдегид — диэтилацетальформамид. Исходя из этих данных, сделаны выводы о строении в-в, получающихся при алкилировании флорацетофенона (IV) и II. К 25 *г* IV в 136 *мл* метанола и 12,54 *г* KOH в 34 *мл* воды добавляли по обычной методике 63,45 *г* CH_3J (РЖХим, 1956, 75074). Выделено 1,6% 3-ацетилфилициновой к-ты, т. пл. 163—170°, 6,7% 5-ацетил-3-метилфилициновой к-ты, т. пл. 160°, следы 1-ацетил-3,3,5,5-тетраметилциклогексен-1-ол-2- диона-4,6, 40% смеси 3-метилфлорацетофенона и IV, а также 12% 3,5-диметилфлорацетофенона (V), т. пл. 219°, трибензоат, т. пл. 223—224° (из метанола). При окислении V $Pb(CH_3COO)_4$ в метаноле выделен 1-ацетил-3,5-диметилциклогексадиен-1,5-триол-2,3,6-он-4, т. пл. 154—155°. Из I и IV с водн. KOH при 5—10° выделено 17.5% IV; 19,6% 3-(γ,γ-диметилаллил)-флорацетофенона (VI), т. пл. 172°; 2,6% ди-(γ,γ-диметилаллилового) эфира VI, т. кип. 135—150°/0,2 *мм*; 6,5% 1-ацетил-3,3,5-три-(γ,γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1,5-диол-2,6-она-4, т. пл. 119—120°, и 14,1% III, т. пл. 78—79° (из гексана или пентана), т. кип. 135—140°/1 *мм*; трибензоат, т. пл. 165—166° (из метанола); 2,4-дибензоат, т. пл. 119—121°. Приведены кривые УФ-спектров V и III. При гидрировании III в метаноле над Pd получен 3,5-диизоамилфлорацетофенон, который с выходом 58% окислен до 1-ацетил-3,5-диизоамилфлорацетофенона, т. пл. 70—71°. Последний под действием щелочи превращен в 1-ацетил-3-изоамилциклопентен-5-дио-4,5-он-2 (РЖХим, 1957, 48162). Взаимодействием I с II получено 2% исходного II, 5,5% 3-(γ,γ-диметилаллил)-флоризовалерофенона, т. пл. 139—140°, 0,6% лупулона и 9,75% III, т. пл. 81—83°; трибензоат, т. пл. 138—139°

(из метанола). Гидрированием III синтезирован 3,5-диизоамилфлоризовалерофенон (VII); трибензоат, т. пл. 165—166° (из метанола). Окисление Pb-соли VII кислородом приводит с выходом 63% к тетрагидрогумулону. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 8174. А. Кост

50279. Орсеиновые красители. VII. Синтез, строение и светопоглощение хинона Генриха. Муссо (Über Orceinfarbstoffe. VII. Synthese, Konstitution und Lichtabsorption des Henrichschen Chinons. Musso Hans), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 349—363 (нем.)

Хинон, полученный ранее (Henrich F. и др., Ber., 1915, 48, 483) при окислении р-ра орсина (I) в KOH, хроматографически разделен на 6-окси-3-(4,6-диокси-2-толил)-толухинон (II) и 4,4′-диокси-2,2′-дитолилдихинон-3,6,3′,6′ (III). Строение II и III доказано синтезом. Из диметилового эфира I (IV) получен 2-йод-3,5-диметокситолуол (V), который также синтезирован из I через 2-нитро-3,5-диокситолуол (VI), 2-нитро-3,5-диметокситолуол (VII) и 2-амино-3,5-диметокситолуол (VIII). Кроме того, V получен из I через монойод-I (IX). Р-цией Ульмана V превращен в 4,6,4′,6′-тетраметокси-2,2′-дитолил (X), который дал 4,6,4′,6′-тетраокси-2,2′-дитолил (XI) и далее II и III. При деметилировании действием HJ-к-ты из X кроме XI образовался 2,7-диокси-4,5-диметилбензофуран (XII). Восстановительным ацетилированием II превращен в 3,4,6,4′,6′-пентаацетокси-2,2′-дитолил (XIII), а III в 3,4,6,3′,4′,6′-гексаацетокси-2,2′-дитолил (XIV). При конденсации с *о*-фенилендиамином (XV) из II и III получены соответственно 1-метил-2-(4,6-диокси-2-толил)-3-оксифеназин (XVI) и 1,1′-диметил-3,3′-диоксидифеназин-2,2′ (XVII). Хроматографированием на крахмале III расщеплен на оптич. антиподы. Также синтезирован 6-окситолухинон (XVIII), который превращен в 1-метил-3-оксифеназин (XIX). Изучены УФ- и ИК-спектры полученных в-в. Кипячением 48 час. 3,08 *г* IV в 10 *мл* эфира, 5,3 *г* J_2, 4,7 *г* PbO и 50 *мг* HgO и хроматографированием на Al_2O_3 выделено 38% V, т. пл. 85—86°, а также 2,4% диметилового эфира, дийод-I (XX), т. пл. 202—203°. Действием $(CH_3O)_2SO_2$ в 10%-ном NaOH VI превращен в VII, выход 80%, т. пл. 106° (из бзл.-циклогексана). Кипячением 30 мин. 1,28 *г* VII, 20 *мл* CH_3OH и 45 *мл* разб. H_2SO_4 с Zn-пылью с последующим добавлением 50 *мл* воды и подщелачиванием выделен VIII, выход 86%, т. кип. 70°/0,04 *мм*; ацетильное производное, т. пл. 152° (из бзл.), т. возг. 105° в вакууме; 3,5-диметокситолуол-2-азо-1-нафтол-2 получен из диазотированного VII и β-нафтола, т. пл. 153—155° (из водн. CH_3OH). Из 503 *мг* VIII в 5 *мл* разб. H_2SO_4 и 210 *мг* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды получен диазораствор, к которому через 15 мин. прибавлен р-р 550 *мг* KJ в 1 *мл* воды; после нагревания (2 часа, 80°) и хроматографирования на Al_2O_3 получено 72% V. Из I получен IX, выход 55%, т. пл. 102,5—104° (из бзл.). При метилировании IX действием $(CH_3O)_2SO_2$ и 10%-ного NaOH выделены IV (т. кип. 80°/1 *мм*) и в-во (т. кип. 140°/1 *мм*), которое хроматографированием разделено на V и XX. При нагревании смеси 2,52 *г* V и 7 *г* электролитич. Cu-порошка, промытого лед. CH_3COOH (быстро до 100°, 1 час до 200° и 4 часа при 200°), образовался X, выход 90%, т. пл. 103—104° (из циклогексана). Из 1,87 *г* X нагреванием с 11,4 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ (1 час 180° и 15 мин. 200°) получен XI, выход 81%, т. пл. 237—239° (из воды); тетраацетат, т. пл. 136—137° (из бзл.-циклогексана). При нагревании смеси 497 *мг* X и 5 *мл* HJ (*d* 2,00) (45 мин., кипячение) образовались XII, выход 45%, т. пл. 247—248° (разл.; из водн. CH_3OH и возгонка в вакууме при 160—170°), и XI, выход 43%. К охлажд. до 0° р-ру 500 *мг* XI и 1 *г* K_2HPO_4 в 15 *мл* воды за 5 мин. прибавляли 1,1 *г* нитрозодисульфоната K и смесь встряхивали 15 мин. при 0°; добавляли 20 *мл* воды и р-р подкисляли при 0°; через 1 час выделяли 65% смеси II и ~10% III, из которой после хроматографирования на порошке целлюлозы выделен II, т. пл. 131—132° (из лед. CH_3COOH). В тех же условиях из 500 *мг* XI и 2,2 *г* нитрозодисульфоната получено 73% смеси III и 5—10% II, из которой выделен III, выход 63%, т. пл. 207° (разл.; из сп.-хлф.). При гидрировании 122 *мг* II в 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 100 *мг* $Pb/BaSO_4$ образовались XIII, выход 27%, т. пл. 154° (из бзл.-циклогексана), и XIV, выход 3%, т. пл. 199—201° (из бзл.-циклогексана). При восстановлении II Zn-пылью в $(CH_3CO)_2O$ образовалось 19% XIII. Аналогично из III образовался XIV, выход 16%. Из р-ра 7 *г* I-гидрата и 5 *г* KOH в 120 *мл* воды при контакте с воздухом за 6 дней образовалось 2,74 *г* хинона Генриха, содержащего ~60% II и ~40% III; эта смесь разделена на II и III распределительным хроматографированием на целлюлозе. Р-р 549 *мг* II и 230 *мг* XV в 3 *мл* лед. CH_3COOH кипятили несколько секунд, упарили в вакууме и через 24 часа разбавили водой; получен XVI, выход 40%, т. пл. (на нагретом блоке) 298—300° (разл.; из сп.); триацетат, т. пл. 168° (из бзл.-CH_3OH). Аналогично из 425 *мг* III и 350 *мг* XV синтезирован XVII, выход 50%, т. разл. 320° (из сп.); диацетат, т. пл. 221° (из бзл.-CH_3OH). Хроматографированием II на картофельном крахмале в 0,2 *M* фосфатном буферном р-ре с pH 7—9 выделены (+)-II, $[\alpha]^{20}D$ +153° ± 10%, и (—)-II, $[\alpha]^{20}D$ —154° ± ± 10%. К р-ру 0,7 *г* I-гидрата и 0,5 *г* K_2HPO_4 в 10 *мл* воды при 0° прибавляли р-р 2,8 *г* нитрозодисульфоната K и 0,5 *г* K_2HPO_4 в 80 *мл* воды, через 5 мин. р-р подкисляли и извлекали $CHCl_3$; после отгонки р-рителя при т-ре < 10° получен XVIII, выход 22%, т. разл. 117—127° (из хлф. при 40°). Из 20 *мг* XVIII и 20 *мг* XV в 0,5 *мл* лед. CH_3COOH образовался XIX, выход 92%, т. разл. (на нагретом блоке) 290° (из сп.), т. возг. 250°; ацетат, т. пл. 149° (из бзл.-циклогексана). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 50397. А. Берлин

50280. Исследования в области пиролиза. Часть XI. Конкурентные пути пиролиза фениловых эфиров акриловой и α-метилакриловой кислот. Маккиннон, Ритчи (Studies in pyrolysis. Part XI. Competitive routes in the pyrolysis of esters: phenyl acrylate and phenyl α-methylacrylate. Mackinnon H. M., Ritchie P. D.), J. Chem. Soc., 1957, 2564—2569 (англ.)

Пиролиз $CH_2{=}CHCOOC_6H_5$ (I) и $CH_2{=}C(CH_3)COOC_6H_5$ (II) при ~ 550° (в паровой фазе) приводит главным образом (на 52—54%) к разрыву связи внутри ацильного радикала и образованию $CH{\equiv}CH$ (или соответственно $CH_3C{\equiv}CH$) и $HCOOC_6H_5$; последний подвергается в процессе пиролиза вторичным превращениям, образуя CO и фенол. Вторым направлением пиролитич. процесса, протекающим на 13—19%, является декарбоксилирование I и II по схеме: $CH_2{=}CRCOOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CR{=}CH_2 + CO_2$. Наряду с этими главными направлениями пиролиза происходит обугливание в-ва (на 23—29%), образование небольших кол-в полимерных соединений и, вероятно, ацилфенола. Добавление 1% гидрохинона полностью подавляет р-цию ацильного расщепления и не влияет на р-цию декарбоксилирования. Предложен свободно-радикальный механизм пиролитич. процесса. Часть X см. РЖХим, 1958, 38501. А. Травин

50281. Реакция Фриделя — Крафтса с ненасыщенными кетонами и эфирами. Часть VII. Алкилирование метиловых эфиров *о*- и *п*-крезола этиловым эфиром аллилуксусной кислоты и аллилацетоном. Виг, Сандху, Мукхерджи (Friedel — Crafts' reaction involving unsaturated ketones and esters.

Part VII. Alkylation of *o*- and *p*-cresol methyl ethers with ethyl allylacetate and allylacetone. Vig O. P., Sandhu S. S., Mukherji S. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 2, 81—86 (англ.)

Исследована р-ция этилового эфира аллилуксусной к-ты (I) и аллилацетона (II) с метиловыми эфирами *о*- и *п*-крезола (III, IV) в присутствии $AlCl_3$. Получаемые при этом соединения являются промежуточными продуктами в синтезе производных нафталина. Алкилирование III и IV действием II сопровождается одновременной циклодегидратацией. При взаимодействии 75 *мл* свежеперегнанного III с 20 *г* I в присутствии 40 *г* $AlCl_3$ в условиях, описанных ранее для аналогичной р-ции (РЖХим, 1954, 32367), получают этиловый эфир γ-(3-метил-4-метоксифенил)-валериановой к-ты (V, к-та VI), выход 43%, т. кип. 140—145°/7 *мм*. 13 *г* V кипятят 6 час. с р-ром 8 *г* KOH в 5 *мл* воды и 165 *мл* спирта и выделяют VI, выход 80%, т. кип. 176—178°/6 *мм*; S-бензилтиурониевая соль VI, т. пл. 119° (из водн. сп.). Для доказательства строения VI синтезирована встречным путем: 40 *г* β-(3-метил-4-метоксибензоил)-пропионовой к-ты кипятят 14 час. со смесью 400 *мл* абс. спирта и 24 *мл* конц. H_2SO_4 и полученный этиловый эфир к-ты (35 *г*) обрабатывают CH_3MgJ (из 32 *г* CH_3J), затем оставляют стоять 1 час, кипятят 3 часа, разлагают HCl (к-той), извлекают эфиром, промывают вытяжки 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и из щел. р-ра выделяют 28 *г* γ-метил-γ-(3-метил-4-метоксифенил)-винилуксусной к-ты. Неочищ. к-ту кипятят 16 час. с 225 *г* HJ (*d* 1,7) и 23 *г* красного P и полученную γ-(3-метил-4-оксифенил)-валериановую к-ту (10 *г*) метилируют действием 15 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 50 *мл* 10%-ного NaOH, а затем продукт р-ции гидролизуют нагреванием на водяной бане (4 часа) с 50 *мл* 10%-ного NaOH, выход VI 6 *г*. 10 *г* VI в 25 *мл* безводн. C_6H_6 обрабатывают 10 *г* PCl_5 и образовавшийся хлорангидрид, не выделяя его из реакционной смеси, подвергают циклизации действием 7 *г* безводн. $AlCl_3$, выход 4,6-диметил-7-метокситетралона-1 (VII) 80%, т. кип. 140—143°/8 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 213° (из этилацетата). 7 *г* VII кипятят 32 часа со смесью 50 *г* амальгамированного Zn, 50 *мл* толуола, 1 *мл* лед. CH_3COOH, 90 *мл* конц. HCl и 40 *мл* воды. После обычной обработки получают 1,7-диметил-6-метокситетралин (VIII), выход 95%, т. кип. 135—136°/5 *мм*. 3 *г* VIII нагревают с 1,25 *г* S (6 час. 180—190°), перегоняют с паром и выделяют из дистиллята 1,7-диметил-6-метоксинафталин, выход 50%, т. кип. 130—132°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 144° (из сп.). Аналогично V из 100 *г* IV и 20 *г* I синтезируют этиловый эфир γ-(2-метокси-5-метилфенил)-валериановой к-ты (IX, к-та X), выход 40%, т. кип. 135—138°/6 *мм*, который при кипячении с водно-спирт. р-ром KOH (14 час.) дает X, выход 72%, т. пл. 94° (из петр. эф.); S-бензилтиурониевая соль X, т. пл. 119—120° (из разб. сп.). Для доказательства строения X синтезирована из β-(2-метокси-5-метилбензоил)-пропионовой к-ты по той же схеме, по которой был осуществлен встречный синтез VI (см. выше). 9 *г* X действием 9,5 *г* PCl_5 аналогично VI превращают в хлорангидрид и циклизуют в присутствии 6,5 *г* $AlCl_3$, получают 4,8-диметил-5-метокситетралон-I (XI), выход 67%, т. кип. 150—153°/7 *мм*; семикарбазон, т. пл. 157° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224° (разл.; из этилацетата). При восстановлении XI в условиях, сходных с указанными для VII, получают 1,5-диметил-8-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин, выход 67%, т. кип. 120—122°/3 *мм*, и дегидрируют его нагреванием с S, выход 1,5-диметил-8-метоксинафталина 64%, т. кип. 120—124°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 161° (из сп.). Взаимодействием 12,5 *г* II с 75 *г* III в присутствии 25 *г* $AlCl_3$ в условиях, указанных при синтезе V (т-ра $\leqslant 5°$), получают 1,4,7-триметил-6-метокси-1,2-дигидронафталин (XII), выход 40%, т. кип. 116—120°/4 *мм*. 5 *г* XII нагревают с 1 *г* S (180—190°, 5 час.) и получают 1,4,7-триметил-6-метоксинафталин, выход 60%, т. пл. 80° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 139—140° (из сп.). Действием 50 *г* IV на 10 *г* II в условиях, указанных при синтезе V, получают 1,4,5-триметил-8-метокси-1,2-дигидронафталин, выход 41%, т. кип. 120—122°/5 *мм*. Это в-во дегидрируют нагреванием с S и образовавшийся 1,4,5-триметил-8-метоксинафталин перегоняют над Na, выход 66%, т. кип. 135—138°/6 *мм*; пикрат, т. пл. 150° (из сп.). Часть VI см. РЖХим, 1958, 4532. Г. Браз

50282. Фталаны. Часть I. Получение фталанкарбоновой-4 кислоты. Блэр, Логан, Ньюболд (Phthalans. Part I. The preparation of phthalan-4-carboxylic acid. Blair John, Logan W. R., Newbold G. T.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 304-306 (англ.)

В связи с изучением изомеризации 4-оксиметилфталидов в карбоновые к-ты разработан метод синтеза фталанкарбоновой-4 к-ты (I). Р-р 2,56 *г* 1,2-$(CH_3OCO)_2$-3-$H_2NC_6H_3$ (полученного восстановлением 3,12 *г* нитрофталата над 1,2 *г* скелетного Ni в этилацетате) в 100 *мл* эфира добавляют за 15 мин. к кипящему р-ру 2 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира, кипятят 2,5 часа, при 0° разлагают льдом, извлекают эфиром, при упаривании эфирных р-ров получают осадок, который кристаллизуют из C_6H_6-этилацетата-петр. эфира (маточный р-р А), получая 1,2-$(HOCH_2)_2$-3-$H_2NC_6H_3$ (II), выход 14%, т. пл. 96—97° (из бзл.); триацетат, т. пл. 122—122,5° (из бзл.-петр. эф.). Р-р А упаривают до половины объема, добавляют петр. эфир, осадок (0,41 *г*) в 30 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 12 *г* Al_2O_3, вымывают 100 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира, получают 2-CH_3-3-$H_2NC_6H_3CH_2OH$ (III), т. пл. 106—107° (из бзл.), диацетат, т. пл. 147,5—148° (из бзл.-петр. эф.); III получен встречным синтезом метилированием эфирным р-ром CH_2N_2 (0°) 2,55 *г* 2-CH_3-3-$O_2NC_6H_3COOH$ в 30 *мл* CH_3OH и восстановлением метилового эфира (2,2 *г*) над скелетным Ni до аминопроизводного; 1,53 *г* последнего в 50 *мл* эфира восстанавливают (0.8 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, кипятят 2,5 часа), после обычной обработки и возгонки (75°/10^{-3} *мм*) получают III, выход неочищ. 1,28 *г*. 0,4 *г* II в 30 *мл* тетрагидрофурана восстанавливают (0,3 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* эфира, 2,5 часа), продукт хроматографируют, как указано выше, получают III, выход 246 *мг*. Р-р 1,32 *г* $NiCl_2$ и 1,62 *г* KCN в 10 *мл* воды кипятят 2 мин., после охлаждения нейтрализуют 0,36 *г* Na_2CO_3, добавляют при т-ре $< 5°$ нейтрализованный Na_2CO_3 диазораствор из 1 *г* II, 1,86 *мл* HCl (*d* 1,16) и 18 *мл* воды, через $\sim$12 час. фильтруют. Осадок (вместе с полученным упаркой маточного р-ра) кипятят 3 часа с 25 *мл* 10%-ного KOH подкисляют HCl (*d* 1,16); осадок извлекают $CHCl_3$; получают I, выход неочищ. 114 *мг*, т. пл. 195,5—199° (из бзл.). 32 *мг* I в 10 *мл* 5 н. HCl кипятят 3 часа, добавляют 30 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$, упаривают, остаток возгоняют при 70°/10^{-3} *мм*, получают 2 *мг* в-ва с т. пл. 103—105,5°, вероятно, неочищ. продукта изомеризации I — 4-оксиметилфталида. Приведены УФ-спектры для I, II и его триацетата, III и его диацетата. Т. Амбруш

50283. Эстрогенные дифенилы. II. 2′,5′-Диэтил-4-метоксидифенилкарбоновая-4′ кислота. Оки, Сато (Estrogenic biphenyls. II. 2′,5′-Diethyl-4-methoxybiphenyl-4′-carboxylic acid. Oki Michinori, Sato Takeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 702—705 (англ.)

Синтезирована 2′,5′-диэтил-4-метоксидифенилкарбоновая-4′ к-та (I). Доза I, вызывающая течку у 100% подопытных мышей, равна 100 γ. Совпадение УФ-спектров поглощения и эстрогенного действия I и ранее

синтезированной 2,3′-диэтил-4-метоксидифенилкарбоновой-4′ к-ты (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 46700) указывает на одинаковое влияние C_2H_5-групп в положениях 2 и 2′ или 6′ на пространственное строение молекулы дифенила. К 300 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют по каплям при $< 5°$ 1 моль *n*-$C_2H_5C_6H_4COCH_3$, затем за 45 мин. ($< 0°$) смесь 80 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 120 *мл* конц. H_2SO_4, через 10 мин. выливают в 2,5 *л* ледяной воды, получают 4-этил-3-нитроацетофенон, выход 65%, т. кип. 135—136°/1 *мм*. 1 моль последнего восстанавливают при помощи 3,3 моля $SnCl_2$ в 6,6 моля HCl (1 : 1), перемешивают до самопроизвольного закипания, подщелачивают 33%-ным NaOH, извлекают эфиром, получают аминопроизводное (**II**), выход 90%, т. кип. 144—145°/2 *мм*. Р-р 1 моля **II**, 1,6 моля 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 280 *г* KOH в 1 *кг* $(HOCH_2CH_2)_2O$ кипятят 1 час, отгоняют до т-ры куба 200°, нагревают 30 мин., перегоняют с паром, извлекают эфиром, получают 2,5-диэтиланилин (III), выход 90%; 0,5 моля ацетил-III конденсируют с 0,8 моля CH_3COCl в 400 *мл* CS_2, добавляя 1,2 моля $AlCl_3$, кипятят 1 час, через 2 часа при ~20° декантируют CS_2, остаток разлагают разб. HCl со льдом, получают 4-ацетамидо-2,5-диэтилацетофенон, выход 90%, т. пл. 149—150° (из водн. сп.), который гидролизуют кипячением (2 часа) с HCl (1 : 1) до 4-амино-2,5-диэтилацетофенона (**IV**), выход 75%, т. пл. 72,5—73° (из бзл.-петр. эф.). 0,5 моля **IV** диазотируют и р-цией Зандмейера получают 2,5-диэтил-4-йодацетофенон (V), выход 60%, т. кип. 136°/2 *мм* (в-во неустойчиво); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 150—151° (из сп.-этилацетата). К р-ру NaOBr за 1 час добавляют ($< 10°$) 0,1 моля **V** в 150 *мл* диоксана, разлагают $NaHSO_3$, после отгонки с паром остаток подкисляют HCl-к-той, получают 2,5-диэтил-4-йодбензойную к-ту, выход 82%, т. пл. 134—135° (из водн. сп.); метиловый эфир (VI), т. кип. 137°/1 *мм*. К 0,043 моля *n*-йоданизола и 0,016 моля **VI** добавляют за 20 мин. (240—250°) 0,235 *г-атома* Cu-бронзы, активированной йодом, через 40 мин. (280°) извлекают ацетоном, упаривают, остаток кипятят 2 часа с 50 *мл* 10%-ного NaOH в 50%-ном спирте, разбавляют 500 *мл* воды, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl-к-той, осадок извлекают эфиром, получают I, выход 11%, т. пл. 161—162° (очищают хроматографированием на Al_2O_3). Т. Амбруш

50284. Реакции ванилина и его производных. XXVII. Синтезы в ряду сиреневой кислоты. Перл (Reactions of vanillin and its derived compounds. XXVII. Synthesis in the syringyl series. Pearl Irwin A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1229—1232 (англ.)

RCHO (I) [здесь и далее R = 3,5-$(CH_3O)_2$-4-OHC_6H_2] получен действием CH_3ONa на 5-йодованилин (II) под давлением в присутствии Cu-катализатора по методу, описанному ранее (РЖХим, 1953, 6407). Электролитич. восстановлением I превращен в RCH(OH)CH(OH)R (III), который при окислении дал RCOCOR (**IV**). **IV** подвергнут восстановлению при различных условиях, при этом получены RCOCH(OH)R (**V**), $RCOCH_2R$ (**VI**), RCH_2CH_2R (**VII**) и III. **VI** восстановлен $NaBH_4$ (**VIII**) в $RCH(OH)CH_2R$ (**IX**), а **IX** превращен в RCH=CHR (**X**). Обработкой $RCOCH_2CH_3$ (**XI**) амальгамой Na (**XII**) получен $[C_2H_5(OH)RC]_2$ (**XIII**). Установлено, что выход I из II значительно зависит от взятого образца Cu различных промышленных марок; при этом побочно образуются ванилин (**XIV**), 5-йодванилилметиловый эфир, ди-(ванилил-5) и другие неидентифицированные продукты побочных р-ций. 450 *г* Na в 12,5 *л* CH_3OH, 650 *г* неочищ. II и 125 *г* Cu нагревали в автоклаве до 130° (за 1 час), 5 час. при 130°, из подкисленного фильтрата выделяли осадок А; фильтрат экстрагировали $CHCl_3$, вытяжку упаривали и выделяли осадок Б. Метанольный р-р упаривали в вакууме до выпадения осадка, фильтровали, осадок растворяли в воде, подкисляли HCl (к-той), экстрагировали $CHCl_3$, вытяжку упаривали и выделяли осадок В; метанольный р-р еще концентрировали и отфильтровывали осадок Г, а фильтрат разбавляли водой и экстрагировали $CHCl_3$; после упарки выделяли осадок Д. Приведены образцы А—Д и последовательно содержание в *г* **I**, **XIV** и **II**: А, 80, —, 20; Б, 27, —, —; В, 154, 17, —; Г, 16, 4, —; Д, 65, 36, —; общий выход **I** 80% (т. пл. 110°), **XIV** 16% и **II** 3%. Во фракциях, содержащих I $> 65\%$, **I** и **XIV** разделены в виде NH_4-солей, получающихся при насыщении метанольных р-ров NH_3-газом (NH_4-соль I растворима в абс. C_2H_5OH). После отделения NH_4-солей фильтрат упаривают досуха и извлекают кипящим гептаном 1-HO-2-CH_3O-4-CH_3OCH_2-6-JC_6H_2, т. пл. 93—94°, и в-во $C_{22}H_{24}O_9$, т. пл. 278—279° (растворимо в холодном гептане). 100 *г* I (60°) электролитически восстанавливали по способу, описанному ранее (Pearl I. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4260); через 7,5 час. (3,6 *a*) получено 70 *г* неочищ. **III**, т. пл. 265—266°; тетраацетат, т. пл. 203—204°; метилированием III $(CH_3)_2SO_4$ получен 3,3′,4,4′,5,5′-гексаметокси-(ГМ)-гидробензоин, т. пл. 215—216°. III получен также восстановлением **IV** в щел. р-ре над скелетным Ni (Pearl I. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4593) или избытком $NaB(OCH_3)_3H$ (**XV**). Не удалось восстановить **IV** с помощью Zn и спирт. CH_3COOH или **XV** в тетрагидрофуране. 0,5 моля III, 2,4 моля CuO, 3 *л* лед. CH_3COOH кипятили 6 час., прибавляли воду, фильтровали, осадок подщелачивали разб. NaOH, подкисляли разб. H_2SO_4 и фильтровали; получено 101 *г* неочищ. **IV**, т-ра плавления дигидрата 198—199° (из CH_3COOH), **IV**, т. пл. 198°; диацетат, т. пл. 192—193°; метилированием получен ГМ-бензил, т. пл. 192—193°. 5 *г* **IV** в 350 *мл* 1 н. NaOH нагревали (~100°) с $NaHSO_3$ до нейтр. р-ции, подщелачивали NaOH и фильтровали; осадок растворяли в кипящей воде, подкисляли разб. H_2SO_4 и фильтровали; получено 3 *г* **V**, т. пл. 165—166° (из сп.). Метилированием получен ГМ-бензоин. **V** получен также восстановлением **IV** Fe и CH_3COOH. К кипящей смеси 25 *г* **IV** и 100 *г* амальгамы Sn в 800 *мл* спирта постепенно добавляли 200 *мл* конц. HCl, кипятили 6 час., фильтрат разбавляли водой и упаривали; получено 22 *г* **VI**, т. пл. 185—186° (из сп.); диацетат, т. пл. 200—201°; метилирование дало ГМ-дезоксибензоин, т. пл. 165—166°. **VI** получен также восстановлением **IV** Zn с CH_3COOH или $NaHSO_3$ в щел. р-ре. Нагретую до кипения смесь 5 *г* **IV**, 300 *мл* спирта и 10 *г* Zn-пыли постепенно обрабатывали 40 *мл* конц. HCl, тотчас фильтровали, упаривали в вакууме, постепенно добавляя воду, и остаток разбавляли 1 *л* воды; получено 4 *г* **VII**, т. пл. 176—177°; диацетат, т. пл. 165—166°; метилирование дало ГМ-дибензил, т. пл. 136—137°. 10,5 *г* **VI** в 0,5 *л* абс. CH_3OH постепенно обрабатывали (охлаждение) 3,5 *г* **VIII**; через 2 часа упаривали почти досуха, добавляли 0,5 *л* воды и фильтровали; получено 7 *г* **IX**, т. пл. 231—232° (из сп.); триацетат, т. пл. 175—176°. Обработкой **IX** или **VI** в теплом CH_3OH избытком **VIII** с последующей упаркой досуха получен **X**, т. пл. 246—247°. **XI** с выходом 30%, т. пл. 109—110°, получен перегруппировкой 1,3-$(CH_3O)_2$-2-$C_2H_5COOC_6H_3$ с $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ по ранее описанному методу (Hunter M. J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 516). 35 *г* **XI** в 0,5 *л* воды обрабатывают 7 час. 250 *г* 3%-ной **XII**, через ~12 час. фильтруют, фильтрат подкисляют SO_2, фильтруют, осадок высушивают непрерывной отгонкой с C_6H_6; получено 13,8 *г* **XIII**, т. пл. 118—120°; т-ра плавления, по-видимому, дигидрата 104—105° (разл.; из разб. сп.). Сообщение XXVI см. РЖХим, 1956, 61475. Г. Крюкова

50285. Реакции ванилина и его производные. XXVIII. Конифериловый альдегид и *n*-кумаровый альдегид.

Перл, Дарлинг (Reactions of vanillin and its derived compounds. XXVIII. Coniferaldehyde and p-coumaraldehyde. Pearl Irwin A., Darling Stephen F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1266—1267 (англ.)

3-R-4-R'$OC_6H_3CH=CHCHO$ (I) (здесь и далее **a** R = CH_3O, R' = H; **б** R = R' = H) получены восстановлением хлорангидридов соответствующих к-т (**IIa** и **IIб**) $LiAlH$(*трет*-$C_4H_9O)_3$ (III) по методу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 64868), с последующим гидролизом полученных ацетильных производных **Ia** (**IV**) и **Iб** (**V**). 12,2 *г* **IIa** в 75 *мл* тетрагидрофурана (**VI**) обрабатывали при −65° 12,7 *г* III в 50 *мл* **VI**, выливали (20°) в воду со льдом, фильтровали, осадок экстрагировали кипящим спиртом. Общий выход **IV** (плюс из упаренного фильтрата) 6,2 *г*, т. пл. 97—98° (очищен хроматографированием на Al_2O_3). Аналогично из 11,2 *г* **IIб** (т. пл. 119—121°) получено 7 *г* неочищ. **V**, т. пл. 77—78° (из эф.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 213—215° (из сп.). 2 *г* **IV** в 50 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при охлаждении 0,5 *г* Na в 10 *мл* абс. CH_3OH, через 30 мин. (20°) добавляют 50 *мл* воды, водн. слой подкисляют разб. H_2SO_4, экстрагируют $CHCl_3$, вытяжку упаривают досуха, добавляют немного C_6H_6, выход **Ia** 75%, т. пл. 80—81°. Аналогично получен почти с колич. выходом **Iб**, т. пл. 138—140°. Г. Крюкова

50286. 1-Кето-3-метил-2-тетралилуксусная кислота при циклизации β-карбокси-γ-метил-δ-фенилвалериановой кислоты. Уокер (1-Keto-3-methyl-2-tetralylacetic acid from cyclization of β-carboxy-γ-methyl-δ-phenylvaleric acid. Walker Gordon N.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 133—135 (англ.)

Конденсацией по Штоббе фенилацетона (I) и этилового эфира янтарной к-ты (II) получена β-карбокси-γ-метил-δ-бензилвинилуксусная к-та (III), при гидрировании которой над Pd/C в этилацетате (**IV**) при 75° и 3 *ат* получается смесь стереоизомеров β-карбокси-γ-метил-δ-фенилвалериановой к-ты (**V**), т. пл. 113—140°, из которой может быть выделен высокоплавкий изомер, т. пл. 169—170° (из **IV**). Неочищ. **V** при размешивании (2 часа, 20—45°) с конц. H_2SO_4 циклизуется в 1-кето-3-метилтетралилуксусную-2 к-ту (**VI**), выход 56%, т. пл. 148—150°. **VI** легко этерифицируется и в среде CH_3OH дает 2,4-динитрофенилгидразон метилового эфира **VI**, т. пл. 167—169° (из CH_3OH-**IV**); дегидрирование **VI** над Pd/C в *n*-цимоле (кипячение 2 часа) сопровождается циклизацией в лактон 1-окси-3-метилнафтилуксусной-2 к-ты, т. пл. 165—166° (из CH_3OH), образующийся также при нагревании (15 мин., 95°) смеси **V** (или эфира **V**) с полифосфорной к-той; при гидрировании **VI** над Pd/C в **IV** (1,5 часа, 25°) или при восстановлении водн. взвеси **VI** $NaBH_4$ (нагревание 1,5 часа) и последующем подкислении продукта HCl при 0° получается 1-окси-3-метилтетралилуксусная-2 к-та, т. пл. 147—148° [из циклогексана (**VII**)-**IV**], превращающаяся при действии (16 час., 20°) 10%-ной HCl в лактон, т. пл. 135—136° (из **VII**); при гидрировании **VI** над Pd/C в среде **IV** (2 часа, 80°, 3 *ат*) получается с колич. выходом 3-метилтетралилуксусная-2 к-та, т. пл. 107—109° (из **VII**). При кипячении ксилольного р-ра **VI**, содержащего *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, с отделением образующейся воды, получается в-во, т. пл. 79—83° (из эф.), вероятно, являющееся лактоном 1-окси-3-метил-3,4-дигидронафталинуксусной-2 к-ты; это же в-во получается при кратковременном нагревании и перегонке **VI** при 1 *мм*. Строение всех синтезированных в-в подтверждено спектральными характеристиками. В р-р 0,63 *г-атома* Na в 0,5 *л* CH_3OH вносят 0,268 моля **I** и 0,31 моля **II**, кипятят 3 часа, отгоняют 350 *мл* CH_3OH, приливают 0,2 *л* воды, кипятят 1,5 часа, оставляют на 12 час., р-р декантируют, подкисляют при 0° HCl и получают **III**, выход 40,5%, т. пл. 180—181° (из **VI**). Л. Щукина

50287. Окисление некоторых производных нафталина надуксусной кислотой. Даунинг, Вудкок (The oxidation of some naphthalene derivatives with peracetic acid. Downing D. F., Woodcock D.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 531 (англ.)

Окислением 2,6-диоксинафталина (I) и 6-нитро- или 8-нитро-β-нафтолов надуксусной к-той (II) получены 5-окси-(III), 5-нитро-(**IV**) и 3-нитро-(**V**)-2-карбоксикоричные к-ты; этим же путем из 6-метокси-β-нафтола (**VI**) может быть получена 2-карбокси-5-метоксикоричная к-та, т. пл. 186—187° (из воды), но лучший выход достигается метилированием III $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде. К 1 *г* **I** в 5 *мл* CH_3COOH приливают по каплям 25 *мл* 6—9%-ной **II**, на следующий день отгоняют р-ритель и получают **III**, выход 0,15 *г*, т. пл. 250—252° (разл.; из воды). Аналогично (48 час.) получают **IV**, т. пл. 195—196° (из 50%-ного сп.), и **V**, т. пл. 188—189° (из воды). Метилируют **I** $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии NaOH (30—40°) и выделяют **VI**, т. пл. 149—150° (из воды). Л. Щукина

50288. Получение очень чистых ароматических кислот и их метиловых эфиров. I—IV. Гонсалес-Санчес (Preparación al estado de gran pureza de los ácidos bencenocarboxílicos y de sus esteres metílicos. I—IV. Gonzalez-Sanchez Felipe), Combustibles, 1956, 16, № 83, 3—23; № 84, 76—87 (исп.; рез. англ.)

I. Получение и свойства. Обзор. Библ. 126 назв.
II. Метиловые эфиры.
III. Исправленные точки плавления твердых эфиров.
IV. Кислоты. Полные метиловые эфиры бензолкарбоновых к-т (МЭ) очищены перегонкой (жидкие) или кристаллизацией из CH_3OH. Приведены: к-та, т. кип. или т. пл. (не испр.) МЭ в °С: C_6H_5COOH, т. кип. 130,2°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,5140; фталевая, т. кип. 163,2—163,5°/20 *мм*, $n^{25}D$ 5135; изофталевая (далее везде т. пл.), 68,2—68,9; терефталевая, 141,2—142,3; гемимеллитовая, 102—103; тримеллитовая, —; тримезиновая, 146—147; пренитовая, 132—133; меллофановая, 116—117; пиромеллитовая, 144,2—145; бензолпентакарбоновая, 150—151; меллитовая, 189—190. Степень чистоты МЭ оценивается не ниже 99,5%. Кислотным гидролизом МЭ получены к-ты 99,5—99,9%-ной чистоты. В. Беликов

50289. Синтез этилового эфира и гидразида *n*-аминосалициловой кислоты. Ангел (Contribuţiuni la sinteza esterului etilic şi a hidrazidei P. A. S. ului (ac. p-amino-salicilic). Anghel Cecilia), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1-4, 151—154 (рум.; рез. русск., франц.)

Применяя в качестве катализаторов H_2SO_4, BF_3 и $SOCl_2$, получены этиловый эфир *n*-аминосалициловой к-ты (I, к-та II), использованный затем для синтеза гидразида II (III). 2 *г* II, 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 20 *мл* абс. спирта нагревали 6 час., отгоняли спирт, разбавляли 2-кратным кол-вом воды, нейтрализовали $NaHCO_3$, эфиром экстрагировали I, выход 25%, т. пл. 113—114° (из воды). I с выходом 33% получен также нагреванием 20 *мл* H_2SO_4, 5 *г* I и 50 *мл* абс. спирта или стоянием ∼5 суток (∼20°) смеси 50 *мл* абс. спирта, 10 *мл* 45%-ного эфирного р-ра BF_3 и 5 *г* II. 5 *г* II в 12 *мл* $SOCl_2$ оставляли на 5 час., нагревали 1,5 часа на водяной бане, добавляли 50 *мл* абс. спирта, нагревали еще 18 час. и фильтровали в-во с т. пл. 210°, по-видимому, хлоргидрат II; из фильтрата выделен I с выходом 30%. Смесь из 2 *г* I и 2,5 *мл* гидрата гидразина нагревали на водяной бане 20 мин. и через 48 час. отгоняли в вакууме, из остатка выделен III, выход 94%, т. пл. 200—201° (из воды). А. Марин

50290. О тетроне. **Окамура, Цутому,** Тейдзин таймусу, 1957, 27, № 9, 21—28 (японск.)

Краткий обзор, посвященный синтезу и свойствам тетрона — полиэтилентерефталата. Библ. 12 назв. Л. Я.

50291. **Бесцветная и желтая формы N-оксифталимида.** Родерик, Браун (Colorless and yellow forms of N-hydroxyphthalimide. Roderick William R., Brown Weldon G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5196—5198 (англ.)

Желтая (Ia) и бесцветная (Iб) формы N-оксифталимида имеют идентичные ИК-спектры; окраска Ia в значительной степени устраняется фракционной возгонкой при 100°/2 *мм* или при растворении Ia в конц. H_2SO_4 и немедленном разбавлении р-ра водой, Ia превращается в Iб при хроматографировании ацетата Ia на смеси силикагель-целит (3 : 1), или при перекристаллизации NH_4-соли Ia из спирта и последующей регенерации; окрашенные N-метокси- и N-бензилоксифталимиды значительно обесцвечиваются при перекристаллизации. По-видимому, окраска и флуоресценция Ia объясняются наличием трудноустранимой примеси, образующейся при нагревании неочищ. Iб. Л. Щукина

50292. **Получение и свойства функциональных производных 2,5-диаминотерефталевой кислоты.** Улиг (Darstellung und Eigenschaften von funktionellen Derivaten der 2.5-Diamino-terephthalsäure. Uhlig Egon), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 393—401 (нем.)

При конденсации сукцинилянтарного эфира (I) с первичными аминами и последующем окислении образующихся шиффовых оснований (ШО) синтезированы производные 2,5-диаминотерефталевой к-ты (II) общей ф-лы C_6H_2-1,4-$(COOC_2H_5)_2$-2,5-$(NHCH_2R)_2$ (III $R = COOC_2H_5$, IV R = 2-пиридил, V R = 2-пиридилметил, VI $R = CH_2Br$, VII $R = CH_2NHCOCH_3$). Из VI получен диэтиловый эфир 2,5-*бис*-(β-фталимидоэтиламино)-терефталевой к-ты (VIII; IX—терефталевая к-та), из VII — диэтиловый эфир 2,5-*бис*-(β-аминоэтиламино)-IX (X), а из X — диэтиловый эфир 2,5-*бис*-(β-салицилальаминоэтиламино)-IX (XI). При взаимодействии I с этиловым эфиром глицина (XII) и окислении ШО в других условиях образовался кроме III также диэтиловый эфир 2-(карбэтоксиметиламино)-5-окси-IX (XIII). В результате конденсации с хлоруксусной к-той (XIV) из XIII получена 2-[*бис*-(карбоксиметил)-амино]-5-окси-IX (XV), из II — 2,5-*бис*-[*бис*-(карбоксиметил)-амино]-IX (XVI), из 2,5-*бис*-(β-оксиэтиламино)-IX (XVII) — (2,5-*бис*-(β-оксиэтилкарбоксиметиламино)-IX (XVIII). Аналогично из XVII и $ClCH_2CH_2OH$ (XIX) получена 2,5-*бис*-[*бис*-(β-оксиэтил)-амино]-IX (XX). Кроме того, диэтиловый эфир XVII (XXI) превращен в моноэтиловый эфир (XXII), монохлоргидрат (XXIII) и дихлоргидрат (XXIV). Рассмотрен вопрос о характере и причинах цветности полученных в-в. Р-р I и небольшого избытка амина в спирте кипятили 4—6 час. при 80—100°; выделившееся ШО окисляли J_2 в спирте (10 мин., кипячение) (способ А) или $Cu(NO_3)_2$ в ацетоне (способ Б); получены следующие производные II [перечислены в-во, кол-во взятого I в *г*, способ окисления, выход в-ва в *г*, т. пл. (основания) в °C (из сп.)]: III, 2,5, А, 2,1, 122—123; IV, 2,1, А (ШО, т. пл. 153°), 3,84 (йодгидрат), 131—132 (к-та дает красный дигидрат); V, 1, А, 0,96, 152; VI, 2,5, Б, 2,31, 160,5—162; VII, 2,1, А, 1,9, 234,5. Из 1,2 *г* VI и 1,05 *г* фталимида К в 70 *мл* диметилформамида (2 часа, 150—160°) образовался VIII, т. пл. 266—267° (из диметилформамида). Р-р 4 *г* VII в 120 *мл* спирта, насыщ. HCl-газом, кипятили 15 час. при пропускании HCl; выделившийся хлоргидрат (2,5 *г*) превращен в X, который очищен через XI [т. пл. 160—161° (из сп.)] и высушен в вакууме при 100°, т. пл. X 117—119°. Из 5,1 *г* I и 5,6 *г* хлоргидрата XII после окисления по способу А образовалось 3,1 *г* смеси, содержащей I, III и XIII, т. пл. 127,5° (из сп.); трикарбоновая к-та дает оранжевый моногидрат. Смесь 4,2 *г* XIII и 2 *г* NaOH в воде с р-ром 1,7 *г* XIV в 4 *мл* воды, нейтрализованным NaOH, нагрели до кипения и за 30 мин. добавили р-р 0,7 *г* NaOH в 5 *мл* воды; после кипячения (1 час) подкислением выделено 2,4 *г* XV. Аналогично из 4,9 *г* II и 10,3 *г* XIV получено 10,6 *г* XVI; выделена Cu-соль-тетрагидрат. В тех же условиях из XVII и XIV (1 : 2) образовалась XVIII-полугидрат. Кипящая смесь 3,3 *г* ди-Na-соли XVII в 8 *мл* воды и 1,6 *г* XIX обработана 1,7 *г* $NaHCO_3$, затем снова 1,6 *г* XIX и 1,7 *г* $NaHCO_3$, после чего ее нагревали еще 45 мин.; подкислением выделено 4,6 *г* XX, которая перекристаллизацией из спирта дала $XX \cdot C_2H_5OH$; после высушивания при 100°, т. пл. 199—202° (разл.). Кипячением 1 час 3,6 *г* XXI в 100 *мл* спирта с 5,3 *мл* 9%-ного NaOH получен XXII, т. пл. 170,5—173° (из воды). Из 500 *мг* XXI и 20 *мл* спирта, насыщ. HCl-газом, получен бесцветный XXIV, который легко превращался в желтый XXIII. А. Берлин

50293. **О некоторых новых производных бензгидрола, являющихся основаниями.** Каваллини, Равенна (Sopra alcuni nuovi derivati basici del benzidrolo. Cavallini G., Ravenna F.), Farmaco Ed. scient., 1958, 13, № 1, 13—20 (итал.; рез. англ.)

Для получения в-в, обладающих наркотич. и парасимпатиколитич. действием синтезирован ряд производных бензгидрола общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(OR)R'$ (I). 96 *г* $(C_6H_5)_2CClCOOC_2H_5$ кипятят 12 час. с 250 *мл* безводн. $C_6H_5CH_2OH$ (II), отгоняют сначала II при 15 *мм*, затем фракцию до 160°/1 *мм* и в остатке получают I, $R = CH_2C_6H_5$, $R' = COOC_2H_5$ (III), выход 66%, т. кип. 188—189°/0,01 *мм*, т. пл. 50° (из сп.); к-та, т. пл. 130°. 0,03 моля III восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и получают I, $R = CH_2C_6H_5$, $R' = CH_2OH$ (IV), выход 86%, т. пл. 87° (из петр. эф.). Кипятят 1 час 0,04 моля IV и 2,4 *г* $NaNH_2$ в 20 *мл* безводн. толуола, охлаждают, понемногу прибавляют 0,06 моля $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (V) в 20 *мл* толуола, кипятят 5 час., разбавляют водой и выделяют оксалат I, $R = CH_2C_6H_5$, $R' = CH_2OCH_2CH_2$-$N(C_2H_5)_2$ (VI), выход 36%, т. пл. 140—141° (из *изо*-C_3H_7OH). Из 0,033 моля VI выделяют основание (масло), которое гидрируют в 150 *мл* абс. спирта над 4 *г* 10%-ного Pd/C (3 *ат*, 63°), получают хлоргидрат I, R = H, $R' = CH_2OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 26%, т. пл. 163—165° (из *изо*-C_3H_7OH). Кипятят 2 часа 0,017 моля $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2OH$ и 1,75 *г* $NaNH_2$ в 30 *мл* толуола, охлаждают, прибавляют 0,045 моля V и кипятят еще 6 час. Получают дихлоргидрат I, $R = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, $R' = CH_2OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 30%, т. пл. 210—211° (из диоксана-сп.); дийодэтилат, т. пл. 145°. 0,053 моля $(C_6H_5)_2C(OH)COOC_2H_5$ кипятят 6 час. с 0,05 моля безводн. $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2$, выливают на лед, подкисляют HCl, извлекают эфиром, из водн. р-ра выделяют основание, которое переводят в хлоргидрат I, R = H, $R' = CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 36%, т. пл. 168—170°; основание (VII), т. пл. 104—105° (из лигр.). Взаимодействием VII с V и $NaNH_2$ получают дихлоргидрат I, $R = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, $R' = CONHCH_2CH_2N$-$(C_2H_5)_2$, выход 86%, т. пл. 183—187°; основание, масло; дийодэтилат, т-ра плавления неопределенна.

В. Беликов

50294. **Перегруппировка N-хлор-2,6-дизамещенных ацетанилидов.** Бирд, Хиккинботтом (Rearrangement of N-chloro-2 : 6-disubstituted acetanilides. Beard C., Hickinbottom W. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1421 (англ.)

Хлорирование 2,6-диметилацетанилида в CH_3COOH (I) приводит к образованию 3-хлор-2,6-диметилацетанилида. В подтверждение ранее высказанного пред-

положения что катализированная протоном перегруппировка N-хлорацетанилида может рассматриваться как внутримолекулярное хлорирование, показано, что при нагревании N-хлор-2,6-диэтилацетанилида и N-хлор-2,6-диметилацетанилида (II) в I хлор от азота переходит в ядро в мета-положение к ацетаминогруппе. При нагревании N,2,6-трихлорацетанилида в I происходит хлорирование ацетильной группы и образуется 2,6-дихлоранилид хлоруксусной к-ты с примесью хлоруксусной к-ты. Перегруппировка II, вызванная свободными радикалами, дает малый выход 4-хлор-2,6-диметилацетанилида с небольшой примесью 3-хлор-2,6-диметилацетанилида. М. Бобровская

50295. **Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевин. II. Синтез хлорзамещенных диарилмочевин. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2845—2848

Фосгенирование хлоранилинов приводит к образованию чистых хлорзамещ. дифенилмочевины (I) с высоким выходом. Впервые получены 2,2′,4,4′,5,5′-гексахлор-I (**Iа**) и 3,3′,4,4′,5,5′-гексахлор-I (**Iб**). В смесь 26 *г* o-$ClC_6H_4NH_2$ и 250 *мл* воды пропускают (30—110°, 50 мин.) 12,8 *г* $COCl_2$ (II), поддерживая щел. р-цию добавлением Na_2CO_3, выпадает **2,2′-дихлор-I**, выход 87,6%, т. пл. 235—236°; аналогично получены 3,3′-дихлор-I и 4,4′-дихлор-I; выходы в % и т. пл. в °C соответственно: 85,3, 244; 92,5, 270—271. Пропускают (100°, 45 мин.) в р-р 20 *г* 2,4-дихлоранилина и 250 *мл* $C_6H_5NO_2$ (III) 10 *г* **II**, перемешивают еще 1 час и при ~20° отделяют 2,2′,4,4′-тетрахлор-**I** (**III** отгоняют с паром), выход 90,37%, т. пл. 272—273° (промыт горячими водой и сп.). В р-р 10 *г* 2,4,6-трихлоранилина в 40 *мл* **III** пропускают (130°, 1 час) 3 *г* **II**, перемешивают еще 2 часа (130°), выпадает 2,2′,4,4′,6,6′-гексахлор-I, ее фильтруют, смешивают с 160 *мл* **III**, фильтруют и промывают 80 *мл* C_6H_6, выход 86,3%, т. пл. 326—328° (III отгоняют с паром). Аналогично получены: **Iб** (23 *г* 3,4,5-трихлоранилина, 250 *мл* **III**, 125—130°, 10 *г* **II** со скоростью 0,27 *г/мин* и перемешивание 1,2 часа), выход 82,8%, т. пл. 342°, и **Iа** (131 *г* 2,4,5-трихлоранилина (**IV**), 1051 *мл* **III**, 130°, 2 часа, 36,3 *г* **II** и перемешивание при 130° 1 час), выход 90%, т. пл. 303°. **IV** получен нитрованием 1,2,4-трихлорбензола с последующим восстановлением чугунными стружками, т. пл. 96—96,5%. Пропускают в смесь 30 *г* **IV** в 140 *мл* дихлорэтана и 26,7 *г* Na_2CO_3 в 140 *мл* воды и несколько капель эмульгатора ОП-7 15,2 *г* **II** (< 20°, 4 часа), через 12 час. отделяют **Iа**, выход 92%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 28720. П. Соков

50296. **Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевины. IV. Синтез диарилмочевин, замещенных в ядре на галоиды и другие заместители. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3107—3109

В продолжение прежних исследований (см. сообщение III, РЖХим, 1958, 50448) синтезированы (2,4,6-$RR'R''C_6H_2NH)_2CO$ (I) [где всюду **а** $R = R' = R'' = Br$; **б** $R = R'' = Cl$, $R' = NO_2$; **в** $R = R' = F$, $R'' = NO_2$], фосгенированием соответствующих 2,4,6-$RR'R''C_6H_2NH_2$ (II). Установлено, что анилины, имеющие одновременно галоид и NO_2-группу в ядре, значительно труднее вступают в р-цию с $COCl_2$ (**III**); так **Iб** и **Iв** удалось получить лишь под давлением и при повышенных т-рах. 123 *г* **IIа**, 400 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревали 30 мин. при 130°, пропускали (2 часа, 130°) избыток **III** и через 2 часа (130°) оставляли на ~12 час. (~20°), получают **Iа**, т. пл. 317,5°. Нагреванием в запаянной ампуле 8 час. при 150° 2 *г* **IIб**, 10 *мл* толуола и 0,5 *г* **III** с последующей обработкой ацетоном получено 11% **Iб**, т. пл. 250—251°; **Iв**, т. пл. 232°, получен с выходом 18% нагреванием в ампуле 3 часа при 85—90° **IIв** с **III** в $Cl_3C_6H_3$. К 20 *г* 1,3-$F_2C_6H_3NHCOCH_3$-4 [получен действием $(CH_3CO)_2O$ при 0° на 1,3-$F_2C_6H_3NH_2$-4], 24 *мл* конц. H_2SO_4 и 8 *мл* лед. CH_3COOH добавляли (20°) за 15 мин. 185 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 185 *мл* конц. H_2SO_4; через 1,5 часа (40—50°) выливали на лед, гидролизовали нагреванием (~100°) 2 часа с конц. H_2SO_4 и отгоняли с паром **IIв**, т. кип. 85,5—86,5°. Г. Крюкова

50297. **Смешанные ангидриды S-фенилтиоугольной кислоты и карбоновых кислот. Аплуайт, Ниман** (Mixed anhydrides of S-phenylthiocarbonic acid and carboxylic acids. Applewhite Thomas H., Niemann Carl), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 143—144 (англ.)

Для проверки ранее высказанного предположения (см. РЖХим, 1955, 42919) об образовании смешанных ангидридов (СА) C_6H_5SCOOH с карбоновыми к-тами изучена р-ция C_6H_5SCOCl с CH_3COOH и гиппуровой к-той в присутствии $(CH_3)_3N$ с последующим добавлением анилина. При проведении р-ции в водн. среде выделяют лишь $C_6H_5SCONHC_6H_5$, что свидетельствует о гидролизе СА до прибавления анилина. При работе в абс. диоксане выделяют соответственно ацетанилид, выход 44%, и гиппуриланилид, выход 17%, что подтверждает образование СА. Сделан вывод, что р-ция образования СА является общей, но они мало пригодны в качестве промежуточных продуктов для синтеза из-за трудностей выделения. Т. Амбруш

50298. **S_N-реакции сульфонильной группы производных арилсульфокислот. I. Расщепление сульфамидов алкоголятами. Кламан, Берч** (S_N-Reaktionen an der Sulfonylgruppe von Arylsulfonsäureverbindungen. I. Sulfonamidspaltung durch Alkoholate. Klamann Dieter, Bertsch Helmuth), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 212—217 (нем.)

При действии *изо*-$C_5H_{11}ONa$ (I) на ароматич., жирноароматич. или низшие алифатич. амиды *n*-толуолсульфокислоты (II к-та) происходило расщепление последних и образование свободного амина, диизоамилового эфира и Na-соли II. При применении фенолята р-ция не шла. Предположено, что промежуточным продуктом р-ции является изоамиловый эфир II. Смесь 20 ммолей амида общей ф-лы n-$CH_3C_6H_4SO_2NRR'$ [IIIа — к, где **а** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$; **в** $R = н$-C_8H_{17}, $R' = C_6H_5$; **г** $R = C_2H_5$, $R' = β$-$C_{10}H_7$; **д** $R = CH_3$, $R' = α$-$C_{10}H_7$; **е** $R = R' = C_6H_5$; **ж** $R = R' = CH_3$; **з** $R = R' = C_2H_5$; **и** $R = C_2H_5$, $R = CH(CH_2)_5$; **к** $R = R' = CH(CH_2)_5$] и 150 *мл* 51%-ного р-ра I в *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятили при перемешивании 6 час.; получены следующие результаты (перечислены исходный III, выход соответствующего амина в %, т. пл. в °C его хлоргидрата): **а**, 92,5, —; **б**, 87, 175,5—176; **в**, 76,3 ($n^{20}D$ 1,5145), —; **г**, 99,9, 236; **д**, 68,3, 174; **е**, 92,5 (т. пл. 53°), —; **ж**, 80—85, 170; **з**, 29,2, 215; **и** (16 ммолей), 53,4, 184; **к**, 67, 340. В случае IIIе амид кипятили 3 часа без перемешивания с 42%-ным р-ром I, а в случае **IIIи** 6 час. с 118 *мл* 51%-ного р-ра **I**.
А. Берлин

50299. **Сульфирование β-дикетонов диоксансульфотриоксидом. Гудриниеце Э. Ю.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 123—127

Сульфированием диоксансульфотриоксидом (I) индандиона-1,3 (II) получена очень гигроскопичная 2-сульфокислота **II** (**III**); получены соли III с 1 *экв* металла (Li, Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba), а также с $(C_2H_5)_2NH$, $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N и хинолином и соли 2 *экв* металла (Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Co и др.), которым придается строение (**IV**, где Me металл). Легкость енолизации III объясняется электромерным и прототропным эффектом CO и сульфогрупп. В присутствии пиридина Co, Mg и Ni образуют с III соли, по-видимому, комплексного строения. Получены имин, анил

и монооксим III; получить диоксим III не удалось. При действии Br_2 на Na-соль III образуется 2,2-дибром-II (V), а при действии дымящей HNO_3 в лед. CH_3COOH образуется 2-нитро-II. При нагревании хлорангидрида III с некоторыми спиртами выделяется SO_2 и образуется 2,2-дихлор-II. При сульфировании II избытком I (> 25°) получена 2,2-дисульфокислота II (VI), которая при длительном нагревании с Br_2 в CCl_4 дает V; при длительном нагревании с дымящей HNO_3 в лед. CH_3COOH VI окисляется до фталевой кислоты.

IV

Г. Крюкова

50300. Аминопроизводные 2-замещенных индандионов-1,3. Арен А. К., Ванаг Г. Я., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 173—179

С целью получения физиологически активных в-в ряда индандиона изучена р-ция 2-бром-2-фенилиндандиона (I) с аминами. Взаимодействием I с первичными аминами (ПА) получены соответствующие основания (IIа—ж) и *бис*-фенилиндандионилэтилендиамин (III). Под действием CH_3ONa в CH_3OH IIб—д превращены в соответствующие 1,4-диоксо-3-фенил-2-алкилизохинолины.

IIа R' = H, б R = CH_3, в R = C_2H_5, г R = C_3H_7, д R = CH_2CH_2OH, е R = циклогексил, ж R = $C_6H_5CH_2(CH_3)CH$; IVа R = R' = CH_3, б R = R' = C_2H_5

Подобным же образом III дает *бис*-изохинолиновое производное. Конденсацией I с вторичными аминами (ВА) получены основания (IVа—б), а с третичными аминами [$(CH_3)_3N$, C_5H_5N, изохинолин] соответствующие соли четырехзамещ. аммония. Бромистый триметилфенилиндандиониламмоний обладает атропиноподобным действием. Некоторые другие амины показывают спазмолитич. и бактериостатич. действия. Бензальиндандион-1,3 с ВА дает соответствующие 2-(α-алкиламинобензил)-индандионы-1,3, а с ПА дает соли фенилдииндандионилметана. Р. Журин

50301. Нитрование фталонов и расщепление продуктов нитрования основаниями. Залукаев Л. П., Ванаг Э. В., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 153—159

Нитрованием фталонов получен ряд 2-замещ. 2-нитроиндандиона-1,3 (Iа—д, где R здесь и далее **а** хинолил-2, **б** 6-метилхинолил-2, **в** 6,8-диметилхинолил-2, **г** пиридил-2, **д** бензтиазолил-2). Кипятят 15—30 мин. I в спирте и получают этиловые эфиры ω-замещ. ω-нитроацетофенон-*о*-карбоновой к-ты, выход 70—80%.

I

Растворяют I в 10%-ной NaOH (т-ра до 70°) и прибавлением разб. CH_3COOH выделяют замещ. нитрометаны RCH_2NO_2 (IIа—д), выход 35—54%. Галогенированием IIа получены моно- и дибром- и моно- и дихлорхинолилнитрометаны. С C_6H_5COCl IIа дает бензоилированный хлорид хинолингидроксамовой к-ты, который после обработки 3%-ным р-ром CH_3ONa расщепляется до $C_6H_5COOCH_3$ и маслообразного продукта, при перегонке в вакууме образующего хинолин. Р. Журин

50302. *Транс*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-оксибензо)-гидриндан. Банерджи, Баласубраманьян (*Trans*-1-keto-8-methyl-4,5-(3'-methyl-4'-hydroxybenzo)hydrindane. Banerjee D. K., Balasubramanian S. K.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 105 (англ.)

Транс-1-окси-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибензо)-гидриндан (I) окисляется изопропилатом Al и циклогексаноном в C_6H_6 в кетон, т. пл. 115—116° [семикарбазон, т. пл. 277—278° (разл.)], идентичный кетону с более низкой т-рой плавления, полученному ранее (см. РЖХим, 1957, 15466) окислением I смесью $Na_2Cr_2O_7$-CH_3COOH и очищ. хроматографированием в петр. эфире на Al_2O_3 или кристаллизацией из CH_3OH. I деметилирован кипячением 4 часа с HJ в CH_3COOH в *транс*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-оксибензо)-гидриндан, выход 50%, т. пл. 229—231° (из бзл.); изомер, т. пл. 193° (см. РЖХим, 1957, 66234), очевидно, имеет *цис*-конфигурацию. Л. Щукина

50303. Этиловые эфиры 2-фенил- и 2-(инданил-5)-2,4,5-триметил-Δ⁴-тетрагидробензойных кислот. Бухта, Унгемах (2-Phenyl- und 2-indanyl-(5)-2,4,5-trimethyl-Δ^4-tetrahydro-benzoesäure-äthylester. Buchta Emil, Ungemach Willi), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 225—227 (нем.)

Этиловые эфиры (Iа, б) β-метилкоричной (IIа) и β-(инданил-5)-кротоновой (IIб) к-т присоединяются к 2,3-диметилбутадиену-1,3 (III), образуя с незначительным выходом этиловые эфиры 2-фенил-(IVа) и 2-(инданил-5)-(IVб)-2,4,5-триметил-Δ^4-тетрагидробензойных к-т. IVа гидролизован метанольным р-ром щелочи в к-ту (V), выход 75%, т. кип. 153—155°/0,05 *мм*. При всех попытках получения V непосредственно из IIа и III или возвращались неизмененные компоненты, или образуются продукты их полимеризации. К 107 *г* 5-ацетилиндана, 65 *г* Zn-опилок в 280 *мл* кипящего C_6H_6 приливают за 3 часа 80 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа, р-р промывают 6 н. HCl и водой, кипятят с отгонкой воды, добавляют 3 *мл* $POCl_3$, кипятят до прекращения образования воды, отгоняют C_6H_6 и получают Iб, выход 63%, т. кип. 136—138°/0,1 *мм*, гидролизуемую метанольным р-ром KOH в IIб, выход 80%, т. пл. 134—135° (из петр. эф.). 5,8 *г* III, 8,5 *г* Iа и 0,1 *г* гидрохинона нагревают (20 час., 220°) в атмосфере N_2 и выделяют IVа, выход 8%, т. кип. 135—140°/0,01 *мм*. 11,5 *г* Iб, 8,2 *г* III и 0,1 *г* метиленовой синей нагревают (40 час., 220°, N_2) и выделяют IVб, выход 6%, т. кип. 155—158°/0,05 *мм*. Л. Щукина

50304. Реакции цианидов с трикетогидринданагидратом (нингидрином). Брус, Ричардс (Reaction of cyanide with triketohydrindane hydrate (ninhydrin). Bruice Thomas C., Richards Frederic M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 145—146 (англ.)

При р-ции каталитич. кол-ва KCN с р-ром нингидрина (I) при pH 4—6 получается в кол-вах, значительно превышающих стехиометрич. отношения, гидриндантоин (II) и немного фталоновой к-ты (III); при pH 2 образуется только *о*-карбоксиминдальная к-та (IV). Определена скорость и обсужден механизм р-ции. К р-ру 2,8 ммоля I в 50 *мл* воды приливают 0,5 *мл* 0,01 н. KCN, оставляют на 40 мин. при 20° (pH 6 добавлением р-ра NaOH), подкисляют HCl и выделяют II, выход 0,29 *г*; из фильтрата выделен III в виде дианилиновой соли или в виде продукта р-ции с хлоргидратом фенилгидразина 1-карбокси-3-фенил-2,3-нафтиридона-4. К р-ру 1 *г* $CH_3COONa \cdot 2H_2O$, 1 *г* KCN и 18 *мл* 0,1 н. HCl в 25 *мл* воды приливают по каплям 2,8 ммоля I в 15 *мл* воды, тотчас подкисляют до pH 2 и отделяют лактон IV, выход 40%, т. пл. 153—154°. Д. Витковский

50305. Продукты бекмановской перегруппировки оксима 2-нитроиндандиона-1,3. Зелмен В. Н., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 129—133

Бекмановской перегруппировкой оксима 2-нитроиндандиона-1,3 под влиянием $POCl_3$ и конц. H_2SO_4 полу-

чены 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолин (**I**) и 1,4-диокси-3-нитроизохинолин (II) соответственно. В спирт. р-ре с NH_3 дает NH_4-соль 1-амино-3-нитро-4-оксиизохинолина (III). Под действием к-т **III** вновь переходит в **I**.

IV X=NH
V X=O

При кипячении III с 10%-ным NaOH получен лактам (IV). Аналогично гидролиз **I** приводит не к **II**, а к лактону (V). Строение **IV** и **V** требует дальнейшего доказательства. Р. Журин

50306. Попытки синтеза новых ароматических систем. Часть V. Бензпентален (циклопент-[a]-инден). Бейкер, Мак-Оми, Улбрикт (Attempts to prepare new aromatic systems. Part V. Benzopentalene (cyclopent[a]indene). Baker Wilson, McOmie J. F. W., Ulbricht T. L. V.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4022—4025 (англ.)

Продолжена работа по синтезу бензпенталена (I) (см. сообщение IV, J. Chem. Soc., 1951, 335). Показано, что оптимальный выход 3,4,5,6,7,8-гексагидро-3,6-диоксобензпенталена (II) при циклизации 3-оксо-2-фенилциклопентанкарбоновой-1 к-ты (III) под действием FSO_3H достигается в случае содержания в последней 2,5% свободного SO_3. Действие PCl_5 на **II** приводит

VIII

в зависимости от условий р-ции к 3,6-дихлор-4,5-дигидробензпенталену (IV) или, вероятно, к 6,6,7(8)-трихлор-3,4,5,6,7,8-гексагидро-3-оксобензпенталену (V) с примесью его димера $C_{24}H_{14-16}Cl_2$ (**VI**). При обработке **IV** N-бромсукцинимидом (**VII**) вместо ожидавшегося 3,6-дихлорбензпенталена после перекристаллизации из CH_3OH продукта р-ции или обработки его CH_3COOK были выделены соответственно 4(5)-метокси- и 4(5)-ацетокси-3,6-дихлор-4,5-дигидробензпентален (**VIIIa** R = OCH_3, **б** R = $OCOCH_3$). Выделить вероятный промежуточный **VIII** (R = Br) не удалось, равно как получить **VIII** с R = $OC(CH_3)_3$ и R = $OSO_2C_6H_4$-CH_3-*n*. Из **II** был получен 4,5-дигидро-3,6-дифенилбензпентален (IX), обработка которого хлоранилом, дегидроиндиго, этилен-$PtCl_2$, $Pb(OCOCH_3)_4$, SeO_2 и SO_2Cl_2 не привела к 3,6-дифенилбензпенталену. При бромировании **IX** образуются следы монобром-**IX**; р-ция **IX** с **VII** с последующей обработкой $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**X**) дает, вероятно, лишь димер IX (**XI**). Приведены УФ-спектры IV, VI, VIII, IX, XI. К 15 *г* **III** в 75 *мл* кипящего CS_2 быстро добавляют 45 *мл* FSO_3H, содержащей 2,5% SO_3, кипятят 20 мин., охлажд. р-р выливают на лед и экстрагируют эфиром, который промывают насыщ. р-ром $KHCO_3$, и получают **II**, выход 73%, т. пл. 86—88°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 277° (разл.); пиперонилиденовое производное, т. пл. 181—182°. 0,25 *г* **II** и 0,1 *г* Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа, по отгонке р-рителя остается 5,5,7,8(?)-тетрабром-3,4,5,6,7,8-гексагидро-3,6-диоксобензпентален, т. пл. 147—148° (из CH_3OH). Выход **IX** из **II** (см. сообщение IV) повышен с 52% до 74% за счет применения избытка (3,2 моля) C_6H_5MgBr. Промежуточное диоксидифенилпроизводное (1 *г*) нагревают 1 час с 1 *мл* CH_3COCl в 10 *мл* C_5H_5N при 120°, охлаждают до 50°, добавляют 5 н. HCl и получают **IX**, т. пл. 180° (сублимация при 180°/0,5 *мм*). **IX** обрабатывают Br_2 в $CHCl_3$, заменяют $CHCl_3$ на C_6H_6, затем на спирт и выделяют 4(5)-бром-4,5-дигидро-3,6-дифенилбензпентален, т. пл. 208—210° (разл.). 0,4 *г* **IX**, 0,24 *г* **VII** и 0,6 *г* $BaCO_3$, нагревают 1 час в CCl_4, фильтруют, к р-ру добавляют 10 *мл* **X**, нагревают 1,5 часа при 100°, добавляют 5 *мл* C_5H_5N, нагревают 0,5 часа и экстрагируют C_6H_6 0,12 *г* **XI**, т. пл. 277° (разл.). Р-р 4 *г* **II** в C_6H_6 добавляют к 10,8 *г* PCl_5 в C_6H_6, через 5 час. нагревают 0,5 часа, выливают на лед и получают **IV**, выход 2,8 *г*, т. кип. 125—135°/0,5 *мм*, т. пл. 117—117,5° (из CH_3OH и петр. эф.; сублимация в вакууме). 4 *г* **II** и 10,8 *г* PCl_5 в 120 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа и выливают на лед; продукт р-ции кипятят со спирт. р-ром CH_3COOK, фильтруют, перегоняют и получают **IV**, выход 0,22 *г*, и **V**, выход 0,42 *г*, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). При проведении р-ции в более конц. р-ре был выделен **VI**, т. пл. 241—242° (разл.; из петр. эф.). 0,3 *г* **IV**, 0,25 *г* **VII** и 0,01 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ в 20 *мл* CCl_4 кипятят 4 часа и кристаллизацией из CH_3OH выделяют **VIIIa**, т. пл. 96° (сублимация при 70—80°/0,1 *мм*). В аналогичном опыте продукт р-ции кипятят несколько минут с 0,1 *г* CH_3COOK в 20 *мл* CH_3COOH и через 4 часа выделяют **VIIIб**, выход 0,05 *г*, т. пл. 117—118° (из CH_3OH; сублимация при 110°/0,5 *мм*). И. Леви

50307. Попытки синтеза новых ароматических систем. Часть VI. 1,2-5,6-дибензпентален и его производные. Бейкер, Мак-Оми, Парфитт, Уоткинс (Attempts to prepare new aromatic systems. Part VI. 1:2-5:6-dibenzopentalene and derivatives. Baker Wilson, McOmie J. F. W., Parfitt S. D., Mrs, Watkins D. A. M.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4026—4037 (англ.)

Описаны неудачные попытки синтеза 1,2-5,6-дибензпенталена (**I**) и 4-фенил-I (**Ia**). Установлено, что при действии C_6H_5MgBr (**II**) на 2-бензилидениндандион-1,3 (II) в описанных условиях (Kohler, J. Amer. Chem. Soc., 1907, **37**, 371) **III** реагирует с 2 молями **II** и получается не 3,4-дигидро-3-оксо-4-фенил-I (**IV**), а 2-(дифенилметил)-3-фенилинденон-1 (**V**). Строение **V** подтверждено окислением его до $C_6H_5COC_6H_5$ (**VI**) и *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ (**VII**), а также синтезом из **III** и 1 моля **II** через 2-(дифенилметил)-индандион-1,3 (**VIII**). Необходимый для синтеза **I** 3,4,7,8-тетрагидро-3,4-диоксо-I (**IX**) получен: а) из дифенилметилмалоновой к-ты (**X**), б) из 3-фенилинданона-1 (**XI**) через *транс*-(?)-этиловый эфир 1-оксо-3-фенилинданкарбоновой-2 к-ты (**XII**) и в) из **XI** через 1-оксо-3-фенил-2-инданглиоксиловую к-ту (**XIII**). **IX** восстанавливают амальгамированным Zn-HCl до 3,4,7,8-тетрагидро-I (**XIV**); обработка **IX** $LiAlH_4$ приводит к стереоизомерным (с *цис*-расположением 5-членных колец) 3,4,7,8-тетрагидро-3,4-диокси-I (**XVa** и **XVб**). **IX** взаимодействует с 1 молем CH_3MgJ, образуя 3,4,7,8-тетрагидро-3-метилен-4-оксо-I, т. пл. 156°. При обработке **IX** PCl_5 выделена смесь 3,3,4,4,7,8-гексахлор-3,4,7,8-тетрагидро-**I** (**XVI**) и 8(7)-хлор-3,4,7,8-тетрагидро-3,4-диоксо-**I** (**XVIa**). Попытки дегидрировать **XIV** при помощи Pd/C, тетрахлор-*o*-бензохинона, хлоранила были безрезультатны. 3,4,7,8-тетрагидро-3-оксо-4-фенил-I (**XVII**), синтезированный из 2-бензилиден-3-фенилинданона-1 (**XVIII**) был восстановлен в 3,4,7,8-тетрагидро-**Ia** (**XIXa** R = R′ = H), полученный также через хлор-

R R′ C_6H_5 XIX

производное (**XIXб** R = R′ = Cl) восстановлением последнего Zn-HCl. Отщепить 2 моля HCl от **XIXб** не удалось. Вместо ожидавшегося 4,7-дигидро-4-фенил-I (XX) при обработке толуол-*n*-сульфонилгидразона (ТСГ) **XVII** Na в $C_2H_4(OH)_2$ (или циклогексаноле) были получены 3-(2-оксиэтокси)- и 3-циклогексилокси-3,4,7,8-тетрагидро-4-фенил-I (**XXIa** и **XXIб**). Если **XVII** обработать $LiAlH_4$, то образуется 3,4,7,8-тетрагидро-3-

окси-4-фенил-I (XXIIa), обработка **XVII** $Al(C_3H_7O$-*изо*$)_3$ приводит к стереоизомеру **XXIIa (XXIIб)**. Дегидратация XXIIa,б при помощи $CuSO_4$ или P_2O_5 приводит к в-ву с т. пл. 158—159°, строение которого не установлено, и, вероятно, к XX. Действием паров Br_2 на **XVII** синтезирован **IV**, образующийся также при действии C_6H_5Li на **IX**. Окись **XVIII** превращается в кислой среде или в присутствии BF_3 в 1,3-диокси-2,4-дифенилнафталин (XXIII). С целью получения 3,4-дифенил-I 3,4,7,8-тетрагидро-3-окси-3,4-дифенил-I (**XXIV**) был дегидратирован до 4,7-дигидро-(или 3,4-дигидро)-3,4-дифенил-I (XXV), который не мог быть дегидрирован хлоранилом, $Pb(CH_3COO)_4$, N-бромсукцинимидом и окислами азота; в последнем случае выделен аддукт, т. пл. 242°. 2 *г* **VIII** [полученного из 1 моля **III** и 1 моля II, т. пл. 128—129° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 248° (из этилацетата)], кипятят 1,5 часа в C_6H_6-эфире с 2 молями II и выделяют 1,25 *г* **V**, т. пл. 154° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 249° (из CH_3COOH). 2 *г* **V** и 1,4 *г* CrO_3 в CH_3COOH кипятят 1 час, экстрагируют $CHCl_3$ и выделяют **VI**, выход 64%, и **VII**, выход 75%. При аналогичном окислении **VIII**, кроме **VI** (выход 86%), выделены $(C_6H_5)_2CHCOOH$ (выход 8%) и *о*-$C_6H_4(COOH)_2$ (выход 52%). Смесь 2 *г* **X**, т. пл. 186° (разл.), и 20 *г* полифосфорной (84% P_4O_{10}) к-ты (ПФК) нагревают (120°, 1 час), выливают в воду и отделяют 0,5 *г* **IX**, т. пл. 259°; моно-ДНФГ, т. пл. 297° (разл.; из этилацетата); моно-ТСГ, т. пл. 116° (из сп.). Р-р 21 *г* **XI** [получен с примесью $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$ (т. пл. 153° (из бзл.) из коричной к-ты и $AlCl_3$, т. пл. 78° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 209—210°] в 50 *мл* $(C_2H_5)_2CO_3$ приливают при 100° к р-ру 2,3 *г* Na в 150 *мл* $(C_2H_5)_2CO_3$, нагревают до 150°, отгоняют спирт, выливают в разб. CH_3COOH (0°) и экстрагируют эфиром **XII**, выход 74%, т. пл. 103—104° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 179° (из сп.). 2 *г* **XII** обрабатывают ПФК (160°, 3 мин.) и выделяют 0,75 *г* **IX**. 2 *г* **XIII** [получена из **XI** и $(COOC_2H_5)_2$, т. пл. 213° (из бзл.), с примесью, вероятно, 3-фенил-2-(3-фенил-1-инденилиден)-инданона-1, т. пл. 185°; метиловый эфир **XIII**, т. пл. 148°] циклизуют ПФК (85°, 0,5 часа) и выделяют **IX**. 1 *г* **IX**, 6 *г* амальгамированного Zn, 20 *мл* воды, 50 *мл* конц. HCl, 1 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* толуола кипятят 40 час., добавляя каждые 10 час. несколько *мл* HCl, и получают **XIV**, выход 80%, т. пл. 95° (из CH_3OH). 0,2 *г* **XIV** и 0,3 *г* хлоранила в 10 *мл* C_6H_6 кипятят 14 час., выливают в разб. р-р NaOH и экстрагируют эфиром 3(7?)-(2,3,5,6-тетрахлор-4-оксифенокси)-I, т. пл. 210° (из сп.); при сублимации (230°/12 *мм*) регенерируется **XIV**. Продукт р-ции 0,5 *г* **IX** и 5 *г* PCl_5 (100°, 5 мин.) кристаллизуют из спирта и вручную отделяют **XVI**, т. пл. 207°, от **XVIa**, т. пл. 172°. 1 *г* **IX** кипятят 1 час с $LiAlH_4$ и получают **XVa**, выход 74%, т. пл. 262° (из CH_3OH); из маточного р-ра выделяют **XVб**, выход 8%, т. пл. 200°; диацетаты **XVa,б**, т. пл. 109—110° и 158°; монобензоат **XVa**, т. пл. 169° (из CH_3OH). Р-р 5 *г* **XVIII** в 200 *мл* C_6H_6 и 50 *г* $AlCl_3$ кипятят 6 час. и выделяют **XVII**, выход 55—75%, т. пл. 132°; ДНФГ, т. пл. 271° (из этилацетата). К горячему р-ру 1 *г* Na в 50 *мл* $C_2H_4(OH)_2$ прибавляют 2,5 *г* **XVII**, а затем медленно добавляют отгоняющийся из генератора N_2H_4 до тех пор, пока т-ра нагреваемой реакционной смеси не поднимется до 180°; через 20 час. (180°) повышают т-ру до 197° и нагревают 21 час., разбавляют водой и экстрагируют эфиром XIXa, выход 42%, т. пл. 112° (из CH_3OH). XIXб [из 10 *г* XVII и 10 *г* PCl_5 в 100 *мл* C_6H_6, 10 час., выход 80%, т. пл. 151° (из петр. эф.)] на влажном воздухе или при действии спирт. р-ра KOH, а также $AgNO_3$ в C_6H_6 легко гидролизуется до **XVII**. Плавление XIXб в вакууме и кипячение в C_5H_5N приводит, вероятно, к 3,3,4(7)-трихлор-3,4,7,8-тетрагидро-4-фенил-I, т. пл. 214° (разл.; из петр. эф.). 1 *г* ТСГ **XVII** (т. пл. 204°) и 0,7 *г* Na в 30 *мл* $C_2H_4(OH)_2$ кипятят 1,5 часа, добавляют воду и отделяют **XXIa**, т. пл. 147° (из CH_3OH). Замена $C_2H_4(OH)_2$ на циклогексанол приводит к **XXIб**, т. пл. 133°. **XXIIa** получен из **XVII** и $LiAlH_4$, выход 83%, т. пл. 176—178°; ацетат, т. пл. 151° (из петр. эф.); **XXIIб** получен из 2 *г* **XVII** и $Al(C_3H_7O$-*изо*$)_3$, выход 2 *г*, т. пл. 148° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 145°. Через р-р 1 *г* **XVII** в 50 *мл* $CHCl_3$ 7 час. с током воздуха пропускают 0,1 *мл* Br_2 в 50 *мл* $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, остаток хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают эфиром **XVII** (0,6 *г*) и **IV**. **IX** и 2 моля **II** кипятят 1 час и выделяют 3,4,7,8-тетрагидро-3-окси-4-оксо-3-фенил-I, т. пл. 120° (из водн. CH_3OH). С еще бóльшим избытком **II**, а лучше с C_6H_5Li, из **IX** образуется **IV**, т. пл. 269—270° (разл.; из петр. эф.). Окись **XVIII** [2 *г* **XVIII** в спирте, 3,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, 1,6 *мл* 6 н. NaOH, 48 час., выход 86%, т. пл. 164° (из CH_3OH)] быстро добавляют при 160° к избытку ПФК и нагревают 2 мин. при 196°, промывают водой и экстрагируют $CHCl_3$. **XXIII**, т. пл. 163—165° (из CH_3OH), 8,2 *г* **XXIV** (получен из **XVII** и **II**, выход 80%, т. пл. 160°) и 8 *г* $CuSO_4$ кипятят 4 часа в ксилоле, добавляют воду и экстрагируют эфиром **XXV**, т. пл. 202—204° (разл.; из петр. эф.).

И. Леви

50308. 2,2а,3,3а,4,5-гексагидро - 1Н - циклопент-[*ikl*]-*асимм*-индацен. Рапопорт, Смолинский (2,2a,3,3a,4,5-hexahydro-1H-cyclopent-[*ikl*] - as-indacene. Rapoport H., Smolinsky G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5831—5832 (англ.)

С целью изучения конденсированных циклич. соединений, обладающих большим напряжением, синтезирован 2,2а,3,3а,4,5-гексагидро-1Н-циклопент-[*ikl*]-индацен (I). Основываясь на близости свойств I к свойствам олефиновых соединений и на сравнении УФ-спектров I и 1,2,3,6,7,8-гексагидроиндацена (II), авторы считают, что вследствие сильных напряжений в I нарушена копланарность. I синтезирован из 1-оксо-2,2а,3,4 -тетрагидро -1Н -циклопент -[cd] -индена (см. РЖХим, 1957, 22974), восстановлением его $NaBH_4$ в спирт, превращением его действием HCl в 1-хлорпроизводное (III). Действием на III малонового эфира были получены замещ. CH_3COOH, превращенная в замещ. пропионовую к-ту, т. пл. 95,7—96,1°, последняя действием HF циклизовалась в кетон (IV). При оксимировании, действии $C_6H_5SO_2Cl$ и гидролизе насыщ. 6-членное кольцо IV размыкалось с образованием карбоксиуксусной к-ты, пиролизом Pb-соли которой получен кетон (V); семикарбазон V при восстановлении K в *трет*-C_4H_9OH давал I; I поглощает O_2 из воздуха, быстро гидрируется и при действии C_6H_5COOOH дает диэпоксиоксибензоат. II синтезирован из *о*-карбоксиметилгидрокоричной к-ты циклизацией, гидрированием, превращанием в производное пропионовой к-ты с последующей циклизацией действием полифосфорной к-ты и гидрированием над Pd/C. II не вступает в р-ции, перечисленные для I. Приведены кривые УФ-спектров I и II.

П. Аронович

50309. Замечание к работе Р. М. Лагидзе и А. Д. Петрова об алкилировании бензола бутиндиол-(1,4)-диацетатом. Майер (Notiz zu einer Arbeit von R. M. Lagidse und A. D. Petrow über die Alkylierung von Benzol mit Butindiol-(1,4)-diacetat. Maier Günther), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2949—2950 (нем.)

Встречным синтезом, сравнением констант производных, а также УФ- и ИК-спектров показано, что продуктами конденсации диацетата бутиндиола-1,4 с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, которым Лагидзе и Петров

(Докл. АН СССР, 1952, 83, 235) приписали строение (I) и (II), в действительности являются 6-ацетил-1,2,3,4-тетрагидронафталином (III), т. пл. 225°; оксим, т. пл. 106°, и β-фенилнафталином (IV), т. пл. 102°; монобромид, т. пл. 66°. При окислении $KMnO_4$ III превращается в тримелитовую к-ту, а IV в β-фенилнафтохинон-1,4 (V), т. пл. 111°. При взаимодействии V с NH_3 образуется 3-амино-V, т. пл. 175°. Л. Виноград

50310. Об α-цианстироле. **Колонж, Дрё, Режо** (Sur l'α-cyanostyrolène. Colonge Jean, Dreux Jacques, Regeaud Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 438—440 (франц.)

Указанным ниже рядом превращений показано, что димер α-цианстирола (I, мономер II), полученный при оставлении II на 2 месяца при ~20°, имеет строение 1-фенил-1,4-дициан-1,2,3,4-тетрагидронафталина. При нагревании I с конц. H_2SO_4 2 часа получена 1-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновая-1,4 к-та (III), т. пл. 236° (из разб. CH_3COOH). Декарбоксилирование III нагреванием до 500° в присутствии натронной извести приводит к 1-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталину, выход 53%, т. кип. 195°/20 *мм*. При дегидрировании последнего получен 1-фенилнафталин, выход 67%. Р-ция II с $C_6H_5CH_2CN$ приводит (в зависимости от кол-ва спирт. р-ра KOH, применяемого в качестве катализатора) к динитрилу (выход 36%, т. пл. 66°) или диамиду (т. пл. 155°) α,α'-дифенилглутаровой кислоты. А. Травин

50311. **Конденсация фенола, α-нафтола и β-нафтола с формальдегидом. Нихамкина, Головко, Левченко, Ковалевская, Приз, Сукова** (Конденсація фенолу, α-нафтолу і β-нафтолу з формальдегідом. Ніхамкіна Е. Г., Головко Н. П., Левченко Р. Є., Ковалівська Л. І., Приз Н. С., Сукова Р. І.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-т, 1957, 11, 345—348 (укр.)

Проведена конденсация фенола (I), α-(II) и β-нафтола (III) с CH_2O в присутствии HCl. Кроме формальдегидных смол из I получен *n,n'*-диоксидифенилметан (IV), а из II, по-видимому, α,α'-диоксидинафтилметан (V). 48 г I, 200 *мл* 1%-ной HCl и 28 *мл* 35%-ного р-ра CH_2O нагревают при 70—80° 10 час., экстрагируют смолу горячей водой и получают IV, выход 5%, т. пл. 158° (из воды), аналогично из 20 г II, 100 *мл* HCl и 10 *мл* р-ра CH_2O выделяют V, т. пл. 88—90° (из воды), из III и CH_2O получают главным образом в-во с т. пл. 188—190°. Л. Виноград

50312. **Синтез и изучение некоторых арилтиомочевин. IV. Окси- и метокси-α-нафтилтиомочевины. Арвентьев, Струл, Векслер, Кахане** (Sinteza şi studiul unor ariltiouree. IV. Hidroxi- şi metoxi-α-naftiltiouree. Arventiev B., Strul M., Wexler H., Cahane D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim., 1956, 7, № 1, 24—30 (рум.; рез. русск., франц.)

Синтезированы окси-, метокси- и карбоксиметоксипроизводные α-нафтилтиомочевины (I) и изучена токсичность полученных в-в. Нагреванием р-ра хлоргидрата 1-амино-2-нафтола (II) с NH_4NCS (III) в лед. CH_3COOH (IV) получена 2-окси-I (V). Аналогично получена 4-окси-I (VI) из хлоргидрата 1-амино-4-нафтола (VII) и III. Метилирование V с целью получения 2-метокси-I (VIII) привело к получению ранее синтезированного другим путем 2-амино-β-нафтоксазола (IX), полученного также взаимодействием в щел. среде V и $ClCH_2COOH$ и нагреванием спирт. р-ра V с HgO. Из хлоргидрата 4-метокси- (X) или хлоргидрата 2-метокси-1-нафтиламина (XI) с III в IV получили соответственно 4-метокси-I (XII) и VIII. Взаимодействием между III и 1-амино-4-нафтоксиуксусной к-той (XIII) в IV получена 1-тиоуреидо-4-нафтоксиуксусная к-та (XIV), а взаимодействием хлоргидрата α-нафтиламина (XV) и III в тех же условиях получена I. Нагреванием (4 часа) 4 г II с 2 г III в 20 *мл* IV получена V, выход 70%, т. пл. 203—205° (из сп.). Аналогично из 1,68 г III и 3,9 г VII в 15 *мл* IV получена VI, выход 45%, т. пл. 216—217° (из IV). Взаимодействием 2,5 г IV и 2 г $(CH_3)_2SO_4$ в 3%-ном р-ре NaOH через 24 часа получен IX, выход 70%, т. пл. 198—199° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 235°; IX получен также взаимодействием водн. р-ра 0,5 г $ClCH_2COOH$ с щел. р-ром 1 г V и нагреванием спирт. р-ра 0,5 г V с 0,5 г HgO. Р-р 4 г XI (полученного восстановлением 2-метокси-1-нитронафталина Zn-пылью и HCl) и 2 г III в 20 *мл* IV нагревают 4 часа (100°), добавляют немного воды и при охлаждении выделяют VIII, выход 56%, т. пл. 214—215° (из сп.). Взаимодействие (в тех же условиях) 2 г 4-метокси-1-нафтиламина (полученного гидролизом 4-метокси-1-ацетиламинонафталина) и 0,84 г III в 25 *мл* IV привело к XII, выход 53%, т. пл. 222—223° (из IV). Аналогично из 2,2 г XIII и 0,84 г III в 13 *мл* IV синтезирован XIV, выход 43%, т. пл. 189—190°, а из 2 г III и 4 г XV в 20 *мл* IV получена I, выход 75%, т. пл. 195° (из сп.). Проверка на крысах показала, что наиболее токсичный XI в 25 раз менее токсичен, чем I, но все гораздо менее горьки, чем I. Сообщение III см. РЖХимБх, 1956, 941. А. Марин

50313. **Изучение противораковых веществ. XV. Получение некоторых новых азопроизводных *бис*-(β-хлорэтил)-амина. Исидатэ, Сакураи, Овари** (Studies on cancerocidal substances. XV. Preparation of some new azo derivatives of *bis*-(β-chloroethyl) amine. Ishidate Morizo, Sakurai Yoshio, Owari Sakahiko), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 199—202 (англ.)

В поисках противораковых средств синтезирован *n*-$RN{=}NC_6H_4N(CH_2CH_2Cl)_2$ (I). Суспензию 5 г RN_2Cl (R — 2-сульфонафтил-6) в 150 *мл* воды выливают в р-р 4 г $C_6H_5N(C_2H_4Cl)_2$ (II) в 150 *мл* спирта, перемешивают 1 час (40°), через сутки отфильтровывают 8 г соответствующего I. 3 г 3-аминонафталиндисульфокислоты-1,5 в смеси 10%-ных р-ров NaOH и $NaNO_2$ (по 10 *мл*) выливают на 50 г льда и 20 *мл* конц. HCl, через 1 час добавляют немного мочевины, сочетают с 1,8 г II в 50 *мл* спирта (30 мин. при 40°), выход соответствующего I 4 г. Аналогично получен I (приведены R и выход в г): 4-сульфонафтил-1, 2; 4,8-дисульфонафтил-2,3, 2,7; *n*-$C_6H_4SO_3H$, 4,6 (т. пл. 185—186°); аналогично получены $[n,n'\text{-}ClC_2H_4)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4]_2$ (III), выход 1,5 г, т. пл. 204—205° (из 1,3 г диазотированного хлоргидрата (ХГ) бензидина и 2,2 г II) и дисульфоаналог III, выход 3 г из 1,7 г 2,2'-бензидиндисульфокислоты и 2,2 г II. К р-ру 100 г *n*-$O_2NC_6H_4CH_2Br$ в спирте добавляют по каплям 100 г $NH(C_2H_4OH)_2$, кипятят 30 мин., получают *n*-$O_2NC_6H_4CH_2N(C_2H_4OH)_2$, выход 80 г, т. пл. 77—77,5° (из эф.). 50 г последнего кипятят 1 час с 100 *мл* $CHCl_3$ и 100 *мл* $SOCl_2$, упаривают в вакууме, получают ХГ *n*-нитро-II (IIа), выход 40 г. 3 г IIа в 50 *мл* 15—20%-ной HCl восстанавливают [5 *мл* 1%-ного $PdCl_2$ и 0,5 г активированного угля (А), выдержанном на воздухе в течение нескольких дней, до поглощения 640 *мл* H_2], получают *n*-амино-II (IIб), выход почти колич.; ди-ХГ, т. пл. 300°. IIб кипятят 4 часа с 20 г C_6H_5COCl и 20 *мл* $CHCl_3$, получают *n*-бензамидо-II, выход 4,5 г, т. пл. 134—135°; ХГ, т. пл. 138—148°. Р-р IIб (из 3 г IIа) в 50 *мл* 15%-ной HCl диазотируют, добавляют мочевину, выливают в р-р

1,2 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ в 50 *мл* воды при 0°, извлекают эфиром получают I [R = *n*-$C_6H_4N(CH_3)_2$], выход 2 *г*, т. пл. 99,5—100,5. Аналогично, применяя 1,2 *г* β-нафтола, получают I (R — 2-оксинафтил-1), выход 2 *г*, т. пл. 184° (разл.). 9 *г* IIa в 50 *мл* 5%-ной HCl гидрируют аналогично вышеописанному, продукт ацетилируют (CH_3COCl), получают *n*-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$, выход 4 *г*. При восстановлении в описанных условиях р-ром $C_6H_5CH_2N(C_2H_4Cl)_2$ или $(C_6H_5CH_2)_2NC_2H_4Cl$ в спирте выделяют соответственно $NH(C_2H_4Cl)_2$ и ХГ $C_6H_5CH_2NHC_2H_4Cl$, т. пл. 195° (из сп.). Т. Амбруш

50314. Взаимодействие тионилхлорида с нафталином и его производными в присутствии мелкоизмельченной меди. Кулкарни, Джадхав (Interaction of thionyl chloride and naphthalene and its derivatives in presence of finely divided copper. Kulkarni V. G., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, 1957, AB25, № 5, A14—A16 (англ.)

При действии $SOCl_2$ и мелкоразмельченной Cu на нафталин (I) получен α,α′-динафтилсульфид (II), который при действии HNO_3 в присутствии H_2SO_4 дает 1,8-динитронафталин (III). II получен также при действии на I SCl_2. При действии S_2Cl_2 на I образуется дисульфид (IV), которому может быть приписано строение $C_{10}H_7SSC_{10}H_7$ (IVa) или $C_{10}H_7S(S)C_{10}H_7$ (**IVб**). **IV** при разложении образует **II**. Он отличается от **IVa**, описанного ранее (см. Leuckart, J. prakt. Chem., 1890 (2), 41, 217) по т-ре плавления, с HNO_3 в условиях получения III образует 1-нитронафталин (V), поэтому авторы считают, что он имеет строение **IVб.** К 5 *г* I и 4 *г* Cu при охлаждении по каплям приливают 8 *мл* $SOCl_2$ и через 5 час. при 0°, 12 час. при 20° и 3 часа при 100°, получают II, выход 2,5 *г*, т. пл. 110° (из бзл.). При нагревании 3 часа (100°) смеси 10 *г* I и 8 *мл* SCl_2 также получен II, выход 7 *г*. 1 *г* II суспензируют в 20 *мл* H_2SO_4, добавляют 15 *мл* HNO_3, нагревают при 100° 1 час, через 12 час. разбавляют водой, экстрагируют CS_2 и получают III, т. пл. 170—171° (из сп.). 5 *г* I и 3 *мл* S_2Cl_2 нагревают при 50—60° 4 часа, через 12 час. экстрагируют эфиром и получают 1 *г* IV, т. пл. 74—75°. К 1 *г* IV в 20 *мл* H_2SO_4 добавляют 15 *мл* HNO_3, нагревают при 100° 1 час, разбавляют водой и получают V, т. пл. 60° (из сп.) Л. Лукашина

50315. Пиролиз нафталина. Ланг, Буфлеб, Калови (Die Pyrolyse des Naphthalins. Lang Karl Friedrich, Buffleb Herbert, Kalowy Josef), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2888—2893 (нем.)

С целью изучения происхождения полициклич. углеводородов в каменноугольной смоле проведен пиролиз нафталина (I). В пиролизате найдены α,α′-(II) и β,β′-бинафтилы (III), перилен (IV), 10,11-(V) и 11,12-бензофлуорантены (VI), 2,2′,6′,2″-тернафтил (VII), терилен (VIII) и изомер VIII (IX). 3 *кг* I пропускают за 3 часа через заполненную силикагелем печь из стали V2A (длина 1 *м*, диам. 5 *см*) при 750—770°. Отгоняют до 300° I (2315 *г*), остаток (445 *г*) перегоняют при 30 *мм* и получают 60 *г* предгона (до 270°), 272 *г* фракции (А) и 93 *г* остатка (Б). Фракцию А кристаллизуют из 1,5 *л* C_6H_6 и получают III, выход 93 *г*, т. пл. 184—186° (из бзл.). Маточный р-р упаривают и остаток (170 *г*) нагревают 15 мин. при 200—220° с 50 *г* малеинового ангидрида и 30 *г* хлоранила для определения IV, кристаллизуют из ксилола и $C_6H_5NO_2$ и получают ангидрид 1,12-бензперилендикарбоновой к-ты, выход 6 *г*. Ксилольный маточный р-р промывают разб. NaOH и водой, упаривают, перегоняют и получают дистиллят (В), выход 120 *г*, т. кип. 270—295°/30 *мм*. Из 50 *г* В и 30 *г* пикриновой к-ты в 100 *мл* C_6H_6 получают 38 *г* пикрата, из которого дробной кристаллизацией выделяют 12 *г* III и 4 *г* пикрата V, т. пл. 190—191° (из бзл.). Пикрат V разлагают NH_4OH и получают V, выход 1,5 *г*, т. пл. 165° (из бзн.). Б (93 *г*) промывают ксилолом и C_6H_6, остаток (4 *г*) растворяют в трихлорбензоле (X), хроматографируют на Al_2O_3 при 160° и получают VII, выход 1,3 *г*, т. пл. 294—295°, вторую фракцию растворяют в X, насыщают BF_3, разлагают осадок NH_4OH и получают VIII. 15,5 *кг* I пропускают при 750—770° через печь, заполненную глиняными черепками, перегоняют и получают 990 *г* I, фракцию (Д) 270—350°/30 *мм* и остаток (Е) 361 *г*. 990 *г* Д кристаллизуют из 5 *л* толуола и получают 334 *г* III, маточный р-р насыщают BF_3, разлагают осадок NH_4OH, извлекают толуолом и получают IV, выход 3,7 *г*, т. пл. 268—270°. Маточный р-р упаривают остаток (510 *г*) размешивают с C_6H_6 и получают 360 *г* в-ва (Ж), т. пл. 65—85°, из которого экстракцией бензином выделяют 1,4 *г* в-ва с т. пл. 128—135° и VI, выход 0,3 *г*, т. пл. 217° (из бзн.), немного III и 92%-ный II. 261 *г* Е извлекают ксилолом, растворяют в X, хроматографируют на Al_2O_3 при 120° и получают **VII, VIII** и **IX.** Приведены спектры поглощения полученных соединений. Л. Виноград

50316. Пиролиз смеси бензола и пирена. Ланг, Буфлеб (Die Pyrolyse eines Gemisches von Benzol und Pyren. Lang Karl Friedrich, Buffleb Herbert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2894—2898 (нем.)

В продолжение изучения механизма образования полициклич. углеводородов, содержащихся в каменноугольной смоле (см. пред. реф.) проведен пиролиз смеси C_6H_6 (I) и пирена (II). При этом выделены бифенил (III), 3-фенил-II (IV), 1-фенил-II (V), 2,3-(*o*-фенилен)-II (VI), 2,3-7,8-ди-(*o*-фенилен)-II (VII), 1,14-10, 11- и 1,14-7,8-дибензоперопирен (VIII). Через печь из стали V2A (длина 125 *см*, диам. 5 *см*), заполненную глиняными черепками и нагретую до 730—750°, пропускают по каплям смесь 670 *г* II и 1030 *г* I, прогретую до 80°, отгоняют I и остаток (1520 *г*) кипятят с 1,5 *л* ксилола (IX), охлаждают и отфильтровывают осадок (А) 108 *г*. Фильтрат перегоняют и получают 80 *г* III (до 270°/760 *мм*), 285 *г* II (до 220°/2—3 *мм*), 70 *г* фракции (Б) 220—310°/1—2 *мм* и 50 *г* остатка (В). III и II перегоняют повторно и получают 70 *г* III, 279 *г* II и 14 *г* остатка. Р-р Б в бензине хроматографируют на Al_2O_3 и получают IV, выход 5 *г*, т. пл. 132—133° (из бзн.), II, выход 9 *г*, VI, выход 2 *г*, т. пл. 163—164° (из бзн.), V, выход 6 *г*, т. пл. 170—171° (из бзн.). IV быстро сплавляют с NaCl и $AlCl_3$ при 120° и получают VI. А и В экстрагируют кипящим IX и хроматографируют при нагревании на Al_2O_3 и выделяют VII, выход 0,5 *г*, т. пл. 371—375° (из IX), и VIII, т. пл. 400° (разл.; из α-метилнафталина). Приведены спектры поглощения полученных соединений.

Л. Виноград

50317. Синтез полициклических ароматических соединений. Часть I. Реакция хинонов с винилнафталинами и родственными диенами. Дейвис, Портер (The synthesis of polycyclic aromatic compounds. Part I. The reaction of quinones with vinylnaphthalenes and related dienes. Davies W., Porter Q. N.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4967—4970 (англ.)

При р-ции 1-винилнафталина (I) с *n*-бензохиноном (II), 1,4-нафтохиноном (III) и ацетатом юглона (IV) получены соответственно хризен-3,6-хинон (V), нафто-(2′,1′-1,2)-антрацен-9,10-хинон (VI), 5′(8′)-ацетоксинафто-(2′,1′-1,2)-антрацен (VII). При р-ции I и II выделен промежуточный аддукт — 1,2,-2a,6a-тетрагидрохризен-3,6-хинон (VIII). 2-винилнафталин (IX) с II и III образует соответственно 3,4-бензофенантрен-1′,4′-хинон (X) и 2,2′-динафтил-1,4-1′,4′-дихинон (XI). При р-ции 1-циклогекс-1′-енилнафталина (XII) с II получен 1-фенилнафталин (XIII). $LiAlH_4$ восста-

...навливает V до хризена (XIV), X до 3,4-бензофенантрена (XV). VI восстановлен последовательно по схеме: 9,10-диацетоксинафто-(2′,1′-1,2)-антрацен (XVI) → → антрон (XVII) → нафто-(2′,1′-1,2)-антрацен (XVIII). 0,3 *г* II и 1 *г* I выдерживают 15 мин. при 80° и 120 час. при 18—20° и получают 0,25 *г* **VIII**, т. пл. 188—189° (из бзл.-лигр.). VIII и 3 моля II нагревают при 100° в CH_3COOH 4 часа и получают **V**, т. пл. 213—214°. 1,5 *г* I, 4 *г* II и 80 *мл* CH_3COOH нагревают при 100° 5 час. и получают V, выход 77%, т. пл. 213,5—214°. 0,88 *г* V восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* кипящего тетрагидрофурана и получают **XIV**, выход 70%, т. пл. 253—254°. Из 1,5 *г* IX и 4 *г* II в 30 *мл* CH_3COOH при нагревании 12 час. при 100° получают **X**, выход 37%, т. пл. 229,5—230°. 0,5 *г* X восстановлены $LiAlH_4$ до **XV**, выход 50%, т. пл. 67,5—68°. 6 *г* **III**, 2 *г* **I**, 50 *мл* CH_3COOH нагревают 5 час. при 100° и получают **VI**, выход 74%, т. пл. 288—288,5°. 0,2 *г* **VI**, 0,4 *г* Zn, 0,2 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 30 мин. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 100 *мл* воды и получают 0,17 *г* **XVI**, т. пл. 273—274°. К 1 *г* **XVI** в 150 *мл* кипящей CH_3COOH добавляют 4 *г* $SnCl_2$ в 10 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа, упаривают и получают 0,73 *г* **XVII**, т. пл. 227—228°. 0,5 *г* **XVII**, Zn, активированный 1%-ным р-ром $CuSO_4$, 25 *мл* 2 н. NaOH, 10 *мл* толуола кипятят 12 час., экстрагируют толуолом и получают 0,47 *г* XVIII, т. пл. 303—304°. 3 *г* **III**, 1 *г* **IX**, 20 *мл* CH_3COOH нагревают 12 час. при 100° и получают 0,9 *г* **XI**, т. пл. 271—273° (из бзл.). 2,5 *г* **IV**, 0,8 *г* **I**, 15 *мл* CH_3COOH нагревают 8 час. при 100° и получают 0,92 *г* **VII**, т. пл. 268—269°. 4,5 *г* **II**, 3 *г* **XII**, 60 *мл* CH_3COOH нагревают 12 час. при 100°, при охлаждении отделяют хингидрон, фильтрат упаривают, избыток **II** отделяют сублимацией и из остатка после перегонки с паром и экстракции дистиллята эфиром получают 1,6 *г* XIII, т. кип. 186—188°/22 *мм*. Л. Лукашина

50318. 2,3 - 5,6 - 8,9-Трибензоперинафталин. Клар, Стюарт (2:3-5:6-8:9-Tribenzoperinaphthene. Clar E., Stewart D. G.), J. Chem. Soc., 1958, Jan, 23—26 (англ.)

Конденсацией 1,2-бензантрона-9 (**I**) с C_6H_5CHO получен 10-бензилиден-1,2-бензантрон-9 (**II**), циклизованный $AlCl_3$ в 2,3-5,6-8,9-трибензоперинафтенон (**III**), причем образуется побочное в-во (**IV**) неустановленного строения. III восстанавливается P и HJ в зависимости от продолжительности р-ции в 2,3-5,6-8,9-трибензоперинафтен (V) или в-во, являющееся, вероятно, 3a,4-дигидро-2,3-5,6-8,9-трибензоперинафтеном (**VI**). В нейтр. р-рах **V** дает устойчивый перхлорат, но при нагревании с доступом воздуха в CH_3COOH в присутствии $HClO_4$ или HCl образует соли, имеющие, по-видимому, строение (**VIIa, б**). 48 *г* **I**, 25 *г* C_6H_5CHO,

X^- VIIa $X=ClO_4$; б $X=Cl$

125 *мл* пиридина и 1,25 *мл* пиперидина кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в C_6H_6, извлекают теплым щел. р-ром $Na_2S_2O_4$, отгоняют C_6H_6 и получают II, выход 50 *г*, т. пл. 144—145° (из CH_3COOH). 10 *г* II в 150 *мл* C_6H_6 и 50 *г* $AlCl_3$ кипятят 30 мин., смесь разлагают, как обычно, органич. слой хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **IV**, выход 3 *г*, т. пл. 276—278° (из ксилола), и **III**, выход 4 *г*, т. пл. 260—261° (из CH_3COOH). К 25 *мл* 55%-ной HJ в 25 *мл* ксилола добавляют 1 *г* **III**, 2,5 *г* красного P и 1 *г* KJ, кипятят 48 час., разбавляют водой, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **V**, выход 0,6 *г*, т. пл. 253—255° (из бзл.); если р-ция длится 5 дней, получают **VI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 178—180° (из CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров **V** в спирте и C_6H_6, **VI** в спирте, **VIIб** в 17%-ной HCl и 2,3-5,6-дибензоперинафтенона в спирте. Л. Щукина

50319. 2,3-Бензпицен и нафто-(2′,3′-1,2)-хризен. Клар, Келли (2:3-benzopicene and naphtho (2′:3′-1:2) chrysene. Clar E., Kelly W.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4163—4166 (англ.)

Конденсацией хризена (**I**) с *о*-$CH_3C_6H_4COCl$ (**II**) получена смесь *n*-толуилхризенов, из которой после пиролиза выделены 2,3-бензпицен (**III**), вероятно, нафтотетрацен (**IIIa**) и 15-оксатрибенз-[a, e, jk]-пирен (**IV**). Строение **IV** подтверждено синтезом из **I** и фталевого ангидрида (**V**) кетокислоты, циклизованной в нафто-(2′,3′-1,2)-хризенхинон-1′,4′ (**VI**), который восстановлен Zn-пылью в **IV** или в нафто-(2′,3′-1,2)-хризен (**VII**). К 46 *г* **I** и 33 *г* **II** в 60 *мл* тетрахлорэтана прибавляют при 95° за 4 мин. 60 *г* $AlCl_3$, через 5 мин. разлагают и остаток, полученный после отгонки р-рителя, нагревают 15 мин. при 400°. Продукт пиролиза (56 *г*) возгоняют 45 час. в вакууме при 170—340°; фракцию, собранную при 220—340°, обрабатывают C_6H_6 и хроматографией р-ра на Al_2O_3 выделяют **IV**, т. пл. 288—289°. Не растворимый в C_6H_6 остаток представляет смесь **III** и **IIIa**; кристаллизацией из 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$ с добавлением малеинового ангидрида выделяют **III**, т. пл. 394—395°. При окислении CrO_3 в CH_3COOH **III** дает 2,3-бензпицендихинон-1,4,11,12, т. пл. 387—388° (из $C_6H_5NO_2$). 14 *мг* **VIII** и 10 *мг* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в 3 *мл* нитробензола кипятят 30 мин. и выделяют 13 *мг* феназинового производного, т. пл. 363—364° (из $C_6H_5NO_2$). К 80 *г* **I** и 64 *г* **V** в 200 *мл* тетрахлорэтана прибавляют при 90° за 5 мин. 117 *г* $AlCl_3$, разлагают и органич. слой обрабатывают NH_4OH; подкислением NH_4-соли выделяют 2-*о*-карбоксибензоилхризен (**VIII**), выход 104 *г*, т. пл. 206—211° (из CH_3COOH). К кипящему р-ру 60 *г* **VIII** в 180 *мл* C_6H_5COCl приливают по каплям конц. H_2SO_4 до исчезновения синей окраски, кипятят 10 мин. и получают **VI**, выход 23 *г*, т. пл. 273—274° (из ксилола). К кипящей суспензии 5 *г* **VI** и 5 *г* Zn-пыли в 70 *мл* C_5H_5N прибавляют за 5 час. 80 *мл* 80%-ной CH_3COOH, фильтруют, разбавляют водой и осадок нагревают выше его т-ры плавления в вакууме; хроматографией бензольного р-ра на Al_2O_3 выделяют **VII**, т. пл. 187—188°, и **IV**, т. пл. 288—289°. Приведены кривые УФ-спектров **III** **IV** и **VII**. П. Аронович

50320. 2,2-Дифенил-3-алкилбутандиолы-1,4 и β,β-дифенил-β′-алкилтетрагидрофураны. Сальмон-Леганьёр, Невё (Les diphényl-2.2 alcoyl-3 butanediols-1.4 et les β.β-diphenyl β′-alcoyl tétrahydrofurannes. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2937—2939 (франц.)

Ангидриды α,α-дифенил-α′-R-янтарных к-т, где R = = H (a), CH_3 (б), C_2H_5 (в), *н*-C_3H_7 (г) или *н*-C_4H_9 (д), восстанавливаются $LiAlH_4$ в эфире с хорошими выходами в соответствующие бутандиолы $HOCH_2C(C_6H_5)_2$-$CHRCH_2OH$ (здесь и далее указаны т. пл. в °C): **а**, 134, диацетат (ДА), 83; **б**, 143—144; **в**, 87—88; **г**, 90, ДА, 77; **д**, т. кип. 220°/1 *мм*, количественно превращающиеся при нагревании с 50%-ной H_2SO_4 в β,β-дифенил-β′-R-тетрагидрофураны: **а**, 56, **б**, 40; **в**, 81; **г**, 68—69; **д**, т. кип. 170°/1 *мм*. Л. Щукина

50321. Получение и свойства 2-этинилтетрагидропирана. Гуэн (Préparation et propriétés de l'éthynyl-2-tétrahydropyranne. Gouin Lucien), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2302—2303 (франц.)

Взаимодействием 2-хлортетрагидропирана с $CH \equiv CMgBr$ синтезирован 2-этинилтетрагидропиран (I), выход 60%, т. кип. 56°/25 *мм* $n^{15,5}D$ 1,4603, $d_4^{15,5}$ 0,952. При гидратации I получен 2-ацетилтетрагидропиран (II), т. кип. 87°/32 *мм*, $n^{16}D$ 1,4460, d_4^{16} 1,003; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 139°. Р-ция II с Mg-органич. соединениями приводит к третичным спиртам $O(CH_2)_4CHCOH(CH_3)R$ (III); получены следующие III [указаны R, т. кип. в °С/*мм*, nD (т-ра в °С), d_4 (т-ра в °С)]: CH_3, 74/16, 1,4521(17), 0,980(17); C_2H_5, 89/18, 1,4580(14,5), 0,971(14,5); C_6H_5, —, —, — (т. пл. 96°). При взаимодействии I с C_2H_5MgBr образуются нормальные Mg-производные (IV), которые реагируют с альдегидами и кетонами. Р-ция IV с альдегидами приводит к соединениям, строение которых не установлено. Р-ция IV с ацетоном и этилметилкетоном приводит соответственно к 2-метил-5,9-эпоксинонин-3-олу-2 (V), т. кип. 136°/23 *мм*, $n^{15}D$ 1,4788, d_4^{15} 0,993, и 3-метил-6,10-эпоксидецин-4-олу-3, т. кип. 140°/18 *мм*, $n^{15}D$ 1,4818, d_4^{15} 0,993. При дегидратации V в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ образуется 2-метил-5,9-эпоксинонен-1-ин-3, т. кип. 101°/21 *мм*, $n^{21}D$ 1,4910, d_4^{21} 0,929. При гидрировании V получен 2-изоамилтетрагидропиран, т. кип. 80°/17 *мм*, $n^{18}D$ 1,4390, d_4^{18} 0,856.

А. Травин

50322. Пироны-2. XXVIII. 4,7,7-триметил-7,8-дигидро-(2H,5H) -пирано -[4,3 -b] -пирандион-2,5. Уайли, Эстерл, Хуссунг, Силва, Слеймейкер (2-pyrones. XXVIII. 4,7,7-trimethyl-7,8-dihydro-(2H, 5H)-pyrano-[4,3-b]-pyran-2,5-dione. Wiley Richard H., Esterle J. G., Hussung K. F., Silva C. L. de, Slaymaker S. C.), J. Organ. Chem. 1957, 22, № 12, 1737—1738 (англ.)

При перегонке β-метилглутаконовой к-ты (I) образуется 4,7,7-триметил-7,8-дигидро-(2H,5H)-пирано-[4,3-b]-пирандион-2,5 (II). Строение II установлено на основании гидролиза, протекающего с образованием форона (III), а также данных УФ- и ИК-спектроскопии. Пиролиз II приводит к 4-метил-6-(2′-метилпропенил)-пирону-2 (IV). IV получают также пиролизом I. 0,35 моля I нагревают при 185°/3 *мм* и через 0,5 часа (остаточное давление сначала растет до 60 *мм*, затем падает до 10 *мм*) перегонкой при 180—210°/10 *мм* выделяют II, выход 15 *г*, т. пл. 154—155° (из CH_3OH), 0,0048 моля II и 20 *мл* 1 н. NaOH в этиленгликоле нагревают за 0,5 часа до 130°, затем 15 мин. при 130°, обрабатывают водой и выделяют 0,2 *г* III. 0,024 моля неочищ. II и 1 *г* Cu-порошка нагревают 1,5 часа при 270—290°, затем до 350°, отгоняя IV, выход (неочищ.) 43%, т. кип. 109°/1 *мм*, т. пл. 45—46° (из эф.). 0,104 моля I нагревают 1 час при 250°, прибавляют 1 *г* Cu-порошка, нагревают 1 час при 300° и затем отгоняют IV, выход 38%. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 39634.

Е. Караулова

50323. Перегруппировка Клайзена в применении к 4-арилоксибутен-2-олам и их превращение в кумараны. Колонж, Декот (Transposition de Claisen chez les aryloxy-4 butène-2 ol-1 et passage aux coumarannes. Colonge Jean, Descotes Gérard), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 777—778 (франц.)

При р-ции фенолов, RC_6H_4OH, с $ClCH_2CH=CHCH_2OH$ в щел. среде образуются 4-арилоксибутен-2-олы RC_6H_4-$OCH_2CH=CHCH_2OH$ (Iа—в, всюду а R = H, б R = CH_3, в R = $(CH_3)_3C$)], изомеризующиеся при 220° в присутствии $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ в 2-арилбутен-3-олы 2,5-OH(R)$C_6H_3CH(CH_2OH)CH=CH_2$ (IIа—в), гидрирующиеся над скелетным Ni в 2-арилбутанолы 2,5-OH(R)-$C_6H_3CH(CH_2OH)CH_2CH_3$ (IIIа—в), которые при нагревании в C_6H_6, содержащем n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, циклизуются в 3-этил-5-R-кумараны (IVа—в). Указаны в-ва, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$ и d_4^{25}: **Iа**, 50, 117/3, 1,5434, 1,077; **Iб**, 40, 137/3, 1,5385, 1,057; **Iв**, 38, 145/3, 1,5265, 1,013; **IIа**, 40, 138/5, 1,5605, —; **IIб**, 50, 153/5, т. пл. 45°, —, —; **IIв**, 35, 155/2, т. пл. 79°, —, —; **IIIа**, —, 145/5, 1,5405, —; **IIIб**, —, 133/5, т. пл. 66°, —, —; **IIIв**, —, —, т. пл. 92°, —, —; **IVа**, 78, 100—102/18, 1,5240, 1,013; **IVб**, 83, 127/26, 1,5203, 0,944, **IVв**, 87, 115/5, 1,5135, 0,964.

Л. Щукина

50324. Исследования в ряду изохромана. Исследование изохроманона-1 и синтез замещенных изохроманов. Метт (Recherches dans la série de l'isochromanne. Etude de l'isochromanne-1 et synthèse d'isochromannes substitués. Maitte P.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, 64, 197—204. Discuss., 204—205 (франц.)

Изохроман окисляется SeO_2 в кипящем ксилоле или разб. HNO_3 (d 1,24) при 50—60° в изохранон-1 (I), выход 75—85%, т. кип. 112°/0,4 *мм*, 163°/14 *мм*, $n^{18}D$ 1,5664, d_4^{18} 1,203, который при нагревании (4 часа, 180°) с KCN превращается в амид 3-(*о*-карбоксифенил)-пропионовой к-ты, т. пл. 103,5—104° (из воды), с HBr при 150° дает *о*-(2-бромэтил)-бензойную к-ту, т. пл. 93,5° (из CCl_4), а со спирт. р-ром NH_3, (12 час., 100°) дает *о*-(2-оксиэтил)-бензамид, т. пл. 102° (из воды); N-бромсукцинимид (II) в присутствии перекиси бензоила бромирует I в *x*-бромизохроманон-1, т. пл. 93,5° (из CCl_4). Действием C_2H_5MgBr или *н*-C_4H_9MgBr и нагреванием образующихся диолов при 100° с H_3PO_4 II превращается в 1,1-диэтил-(III) (выход 92%, т. кип. 119,5°/13,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5206, d_4^{20} 0,996) и 1,1-ди-*н*-бутил-(выход 85%, т. кип. 161°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,5095, d_4^{18} 0,9574)-изохроманы. Кроме того, р-цией 1-хлоризохромана с C_2H_5MgBr или C_3H_7MgBr получены 1-этил-(IV) (т. кип. 102°/12,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,5293, d_4^{23} 1,0205) и 1-пропил-(т. кип. 123°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,5238, d_4^{23} 1,0109)-изохроманы, а хлорметилированием гидратропового и хлорэтилированием фенилэтилового спиртов — 4-метил-(выход 80%, т. кип. 101°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,5340, d_4^{23} 1,039) и 1 метил-(выход 63%, т. кип. 98°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,5338, d_4^{23} 1,0355)-изохроманы. IV при прямом хлорировании при 0° дает, по-видимому, 1,6,8-трихлорпроизводное, так как при р-ции этого в-ва с C_2H_5ONa или *н*-C_4H_9ONa образуются соответственно 1-этокси-[выход 80%, т. кип. 162—165°/14 *мм*, т. пл. 60° (из сп.)] и 1-*н*-бутокси-(выход 79%, т. кип. 132°/0,4 *мм*, $n^{17}D$ 1,5301, d_4^{17} 1,1947)-1-этил-6,8-дихлоризохроманы; при р-ции IV и II в кипящем CCl_4 и обработке продукта C_2H_5MgBr получен *x*-бром-1,1-диэтилизохроман, т. кип. 157°/15 *мм*, 117°/0,6 *мм*, $n^{22}D$ 1,5572, d_4^{22} 1,3114. III почти не реагирует с Cl_2 на холоду, а с II дает бромпроизводное, превращающееся при действии C_2H_5ONa в 1-1-диэтилизохромен, т. кип. 123,5°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,5350, d_4^{23} 0,992.

Д. Витковский

50325. Фотохимические реакции на солнечном свету. XX. Фотореакция между бензальдегидом и келлинхиноном. Шёнберг, Мохамед Махмуд Сидки (Photochemical reactions in sunlight. XX. Photoreaction between benzaldehyde and khellinquinone. Schönberg Alexander, Mohamed Mahmoud, Sidky), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1698—1699 (англ.)

2-Метилфуро-4′,5′-6,7-хромонхинон-5,8 (келлинхинон) при 60-дневной экспозиции на солнечном свету в бенз. р-ре с 3 молями C_6H_5CHO дает аддукт, имеющий, по-видимому, строение 2-метил-5-бензоилокси-8-ксифуро-4′,5′-6,7-хромона (I), т. пл. 220° (разл.; из сп.), так как он метилируется эфирным р-ром CH_2N_2 (24 часа, ~0°) в метиловый эфир, т. пл. 210°, образую-

щийся также при бензоилировании 2-метил-5-окси-8-метоксифуро-4′,5′-6,7-хромона C_6H_5COCl в пиридине. Разб. HCl (1 : 1) гидролизует I в диоксане в 2-метил-5,8-диоксифуро-4′,5′-6,7-хромон, т. пл. 276° (из CH_3COOH). Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 74906.

Л. Щукина

50326. *Псевдо-α*-**трополоны типа 3-окси-α-пирона, 3-окси-γ-пирона и 3-окситиапирона. Майер** (*Pseudo-α*-Tropolone vom Typ des 3-Hydroxy-α-pyrons, 3-Hydroxy-γ-pyrons und der 3-Hydroxy-thiapyrone. Mayer Roland), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2369—2372 (нем.)

Согласно представлениям автора (см. РЖХим, 1958, 32456), изопирослизевую к-ту (3-оксипирон-2) (I) и пиромеконовую к-ту (3-оксипирон-4) (II) следует рассматривать как псевдо-α-трополоны (III). I, II и их производные синтезированы из α-(IV) и γ-пиронов (V) соответственно. I и II так же как и III галогенируются (замещение), нитруются, сочетаются с солями диазония, дают простые эфиры, которые растворяются в воде лучше, чем I и II. Синтез тиааналогов оказался безуспешным. В р-р 200 *мл* 10%-ной H_2O_2 и 76 *г* $FeSO_4$, растворенного в 12%-ной H_2SO_4, вносят при 0° 48 *г* V, оставляют на 4 часа при 0° и на 8 час. при 30°, осаждают Fe током NH_3 и выделяют II, выход ~14%, т. пл. 118,0—118,2°. 11,2 *г* II растворяют в воде, добавляют избыток (~600 *мл*) бромной воды, оставляют на 12 час. и получают 2-бром-II, выход 9,5 *г*, т. пл. 182,5—182,7°. 5,6 *г* II в эфире обрабатывают 2 *г* CH_2N_2 и получают 3-метокси-V (VI), выход 96%, т. пл. 92,3—92,6° (сублимирован при 100°/14 *мм*). 5,6 *г* II обрабатывают 30 мин. при 50° избытком CH_3COCl, отгоняют избыток CH_3COCl в вакууме и получают 3-ацетокси-V, т. пл. 93,0—93,5° (из абс. сп.). Из 48 *г* IV аналогично II получают I, выход ~ 7%, т. пл. 92,3—92,5° (сублимирован при 99°/14 *мм* или 50°/4 *мм*). Из 5,6 *г* I аналогично VI получают 3-метокси-IV, выход 85%, т. пл. 64,0—64,3°. 56 *г* I растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 24 *мл* Br_2 и через 8 час. выделяют 4-бром-I, выход 80%, т. пл. 172,5—173°.

Л. Виноград

50327. **Диалкиламинооснования из бензопиранов и ксантенов. Хензель** (Dialkylamino-Basen von Benzopyranen und Xanthenen. Hensel Hans R.), Liebigs Ann. Chem., 1958, **611**, № 1-3, 97—104 (нем.)

Соли бензопирилия или ксантилия, реагируя в неводн. средах со вторичными аминами, превращаются с 60—70%-ными выходами в диалкиламинопроизводные соответствующих оснований, обладающие бактериостатич. действием; этим путем из перхлоратов (ПХ) 2,3-дифенил-(I) (т. пл. 260°), 2,3-дифенил-6-хлор-[т. пл. 228° (разл.; из CH_3COOH)] и 2,3-дифенил-6,8-дибром-[т. пл. 221° (разл.; из CH_3COOH)]-бензопирилиев, получаемых насыщением HCl спирт. р-ров дезоксибензоина с соответствующим салициловым альдегидом и осаждением продукта 20%-ной $HClO_4$, синтезированы 2-диметиламино-(IIа), 2-диэтиламино-(IIб) и 2-пиперидино (IIв)-2,3-дифенилбензо-α-пираны; 2-диметиламино-(IIIа), 2-(пирролидил-1)-(IIIб) и 2-пиперидино-(IIIв)-2,3-дифенил-6-хлорбензо-α-пираны и 2-диметиламино-(IVа), 2-(пирролидил-1)-(IVб)-2,3-дифенил-6,8-дибромбензо-α-пираны; а из ПХ 9-фенил-(т. пл. 280), 1-метил-4-хлор-9-фенил-[т. пл. 227° (разл.; из CH_3COOH)] и 9-(2′-метокси-5′-хлорфенилвинил)-(V)-ксантилиев получены 9-фенил-(VIа), 1-метил-4-хлор-9-фенил-(VIб) и 9-(2′-метокси-5′-хлорфенилвинил)-(VIв)-9-диметиламиноксантены. 7,5 *г* I постепенно вносят при 10° в смесь 20 *мл* 40%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$ с 250 *мл* эфира и из эфирного слоя выделяют IIа, выход 77%, т. пл. 107° (из ацетона). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °С): IIб, 102—103 (из ацетона); IIв, 124 (из ацетона); IIIа, 99 (из водн. ацетона); IIIб, 117—118 (из ацетона); IIIв, 129—130 (из водн. ацетона); IVа, 139—140 (из C_3H_7OH); IVб, 155 (из C_3H_7OH). Аналогично, но под слоем C_6H_6, получают VIа, 118,5 (из лигр.); VIб, 118—119 (из водн. ацетона); VIв, 145,5—146,5 (из циклогексана). Конденсацией 5-хлорсалицилового альдегида и ω-ацетоксиацетофенона в спирт. р-ре HCl и обработкой продукта $HClO_4$ получают ПХ 2-фенил-3-окси-6-хлорбензопириллия, выход 55%, т. пл. 209° (разл.); действием спирт. р-ра HCl на 4,2′-диокси-5′-хлорхалкон синтезируют хлорид 2-(*n*-оксифенил)-6-хлорбензопириллия, т. пл. 173—174° (из CH_3COOH). 7,5 *г* *о*-ClC_6H_4COOK и 4,3 *г* *м*-ClC_6H_4OH конденсируют по Ульману, продукт нагревают 1 час при 100° с 10-кратным кол-вом конц. H_2SO_4, разбавляют водой, продукт кипятят с 2 н. NH_3 и получают 1-хлорксантен, выход 45%, т. пл. 133,5—134° (из бзл.-петр. эф.), который превращают по Гриньяру в ПХ 1-хлор-9-фенилксантилия, выход 71%, т. пл. 254—255° (разл.; из CH_3COOH). Конденсацией *о*-ClC_6H_4COOK и *n*-хлор-*м*-крезола получают 2-карбокси-3′-метил-6′-хлордифениловый эфир, т. пл. 112°, который обычным путем превращают в 1-метил-4-хлорксантен, т. пл. 163—164° (из CH_3COOH). 1,5 *г* ПХ 9-метилксантилия и 1,6 *г* 5-хлор-2-метоксибензальдегида в 5 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 мин. при 100°, добавляют 20 *мл* CH_3COOH и получают V, выход 96%, т. пл. 197—198° (разл.; из CH_3COOH).

Л. Щукина

50328. **Реакции оксиксантонов. IV. Действие алюмогидрида лития и диазометана на оксиксантоны. Ахмед Мустафа, Оркеде Хассан Хишмат** (Reactions of hydroxyxanthones. IV. Action of lithium aluminum hydride and of diazomethane on hydroxyxanthones. Ahmed Mustafa, Orkede Hassan Hishmat), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1644—1647 (англ.)

Исследовано восстановление $LiAlH_4$ (I) некоторых оксиксантенонов, окситиаксантенонов и их производных. При действии I 1-оксиксантенон-9 (II) и 1-окси-3-метилксантенон-9 (III) превращаются соответственно в 1-оксиксантен (IV) и 1-окси-3-метилксантен (V). При восстановлении 1-бензолсульфоксантенона-9 (VI) и 1-бензолсульфобензо-[*b*]-ксантенона-12 (VII) происходит расщепление эфирной связи с образованием соответственно IV и 1-оксибензо-[*b*]-ксантена (VIII) (наряду с C_6H_5SH). Аналогично действие I на 1-бензоилокси-3-метилксантенон-9 (IX) приводит к V. Однако 1-метоксантенон-9 (X) с I дает 1-метоксиксантен (XI). При окислении продуктов взаимодействия 1-метил-4-окситиаксантенона-10 (XII), 1-метил-4-бензоилокситиаксантенона-10 (XIII) и 1-метил-4-бензоилокситиаксантенон-10-сульфона (XIV) с I образуется 1-метил-4-окситиаксантенсульфон (XV). 4-Оксиксантенон-9 (XVI) метилируется CH_2N_2 в эфире, метилирование же II происходит только при действии эфирного р-ра CH_2N_2 в присутствии CH_3OH. К 0,7 *г* I прибавляют 50 *мл* эфира и через 15 мин. постепенно 1 *г* II, III, VI, VII, IX или X в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа и через ~12 час. (~20°) выделяют производные ксантена [перечислены исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. пл. (не испр.) в °С]: II, IV, 82, 144,5 (из бзн.); III, V, 77 13—138 (из бзн.); VI, IV, 80, 144,5 (из бзн.); VII, VIII, 86, 240 (из сп.); IX, V, 72, 137—138 (из бзн.); X, XI, 85, 70—71,5 (из петр. эф.). 1 *г* XIII обрабатывают I аналогично предыдущему, продукт р-ции окисляют ~1 *мл* H_2O_2 (1 час, ~100°) и выделяют XV, выход ~0,56 *г*, т. пл. 141—142° (из бзн.) Аналотично восстанавливают, а затем окисляют 1,5 *г* XII и получают XV, выход ~0,62 *г*. 2 *г* XIII окисляют 5 *мл* H_2O_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH, как описано выше, и выделяют XIV, выход ~100%, т. пл. 236° (из CH_3COOH). XIV кипятят 15 мин. с 10%-ным спирт. NaOH, подкисляют HCl и выделяют 1-метил-4-окситиаксантенон-10-

сульфон (**XVII**), выход ∼70%, т. пл. 185° (из сп.). 1,1 *г* **XIV** после восстановления **I** и окисления H_2O_2 дает **XV**, выход ∼82%. 0,5 *г* **XIV**, 1,23 *г* Zn-Hg, 8 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *мл* HCl кипятят 3 часа. Продукт р-ции [выход ∼0,3 *г*, т. пл. 252° (из CH_3COOH)] омыляют как при синтезе **XVII** и выделяют **XV**, выход ∼100%. К 0,6 *г* **II** в эфире прибавляют 1 *мл* CH_3OH и избыток CH_2N_2 (из 8 *г* нитрозометилмочевины, 48 час., 0°) и получают 1-метоксиксантенон-9, выход 0,43 *г*, т. пл. 136°. 0,5 *г* **XVI** в 50 *мл* безводн. эфира обрабатывают CH_2N_2 и выделяют 4-метоксиксантенон-9, выход ∼0,15 *г*, т. пл. 169°. Сообщ. III см. РЖХим, 1958, 14458. Е. Караулова

50329. О новых пирилцианинах, получаемых гидратацией в кислой среде симметричных полиалкинилкарбинолов. Семятицкий (Sur des pyrylocyanines nouvelles obtenues par hydratation acide de polyalkynylcarbinols symétriques. Siemiatycki Michel), Ann. chimie, 1957, 2, № 3-4, 189—232 (франц.)

При нагревании трифенетинилкарбинола (**I**) с разб. H_2SO_4 образуются *бис*-(2,6-дифенилпиррил-4)-монометинил-(1,3-дифенилпропен-1-он-3-ил-1)-цианин (**II**), выделенный в виде моногидрата кислого сульфата (**IIa**), и несколько окрашенных в-в неустановленного строения. Строение **II** доказано: а) образованием 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ); б) превращением **IIa** при 3-часовом кипячении с $(NH_4)_2CO_3$ в спирте в в-во (**III**), т. пл. 220° [из сп.-этилацетата (**IV**)]; ДНФГ, т. пл 232° (из сп.-**IV**), окисляющееся $KMnO_4$ до CO_2, C_6H_5COOH и 2,6-дифенилпиридинкарбоновой-4 к-ты, т. пл. 278°; в) превращением **IIa** или **III** при 4—6-часовом кипячении в CH_3COOH с CH_3COONH_4 в в-во (**V**), т. пл. 196° (из 95%-ной CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. 216° (из **IV**) (причем из **IIa**, помимо **V**, получено незначительное кол-во неисследованного в-ва, т. пл. 265° (из сп.-**IV**), окисляющееся $KMnO_4$ до CO_2, C_6H_5COOH и (2,6-дифенилпиридил-4)-кетона (**VI**), т. пл. 202—203° (из ацетона); ДНФГ, т. пл. 302—303° (из сп.-**IV**); оксим, т. пл. 236° (из **IV**), синтезированный также перегонкой Ca-соли 2,6-дифенилпиридинкарбоновой-4 к-ты при 380—430°/10^{-6}—10^{-7} *мм* и превращенный нагреванием с P_2O_5 и незначительным кол-вом $POCl_3$ в (2,6-дифенилпиридил-4)-дихлорметан, выход 72%, т. пл. 209° (из CCl_4); г) образованием при озонировании **V** кетона **VI** и дибензоилметана, превращенного взаимодействием с 2,4-динитрофенилгидразином в 3,5-дифенил-(2,4-динитрофенил-1)-пиразол, т. пл. 152° (из сп.). Окрашенные в-ва, вероятно, аналогичного строения, образуются также при нагревании с разб. H_2SO_4 или CH_3COOH трипропинил-(**VII**) или дифенетинил-(**VIII**)-карбинолов. К 50 *г* **I** в 250 *мл* диоксана приливают при 70° 130 *г* 43%-ной H_2SO_4, кипятят 6 час., разбавляют 2 *л* воды, через 12 час. осадок кипятят с 0,3 *л* C_6H_6, охлаждают, фильтруют, остаток извлекают $CHCl_3$ и отделяют **IIa**, выход 9 *г*, т. пл. 230°; пикрат, т. пл. 144° (из CH_3COOH); перхлорат (ПХ), т. пл. 196° (из CH_3COOH), который смешивают со спиртом, подщелачивают KOH и осаждают петр. эфиром **II**, выход 68%, т. пл. 165°; 1 *г* **IIa** в 25 *мл* спирта размешивают с 0,25 *г* Na_2S, к фильтрату добавляют 1 *мл* конц. $HClO_4$ и отделяют ПХ **II**, выход 65%, т. пл. 258° (из CH_3COOH). Хлороформный р-р после отделения **II** разбавляют равным объемом C_6H_6, отделяют 6 *г* синего в-ва, образующего ПХ, т. пл. 209° (из CH_3COOH), фильтрат упаривают досуха и получают аморфное синее в-во (**IX**), выход 3 *г*; ПХ, т. пл. 230° (из CH_3COOH); из бензольного маточного р-ра (см. выше) через 3 месяца выделяется смесь кристаллов, из которой извлекают ацетоном в-во с т. пл. 187° (из бзл.), а остаток разделяют механически на в-во с т. пл. 249—250° (из тетрагидрофурана) (3,5 *г*) и **IX**. К 1 *л* воды добавляют при 75° 20 *мл* 5%-ной H_2SO_4 и 1 *г* **VII**, размешивают 10 мин. при 85°, добавляют 1 *г* **VII** и 6,6 *мл* H_2SO_4, операцию повторяют и из полученного р-ра выделяют ПХ синего в-ва, т. пл. 171° (из CH_3OH), затем пикрат красного в-ва, т. пл. 176° (разл.; из сп.). К р-ру 10 *г* **VIII** в 0,3 *л* кипящей CH_3COOH приливают 30 *г* 65%-ной H_2SO_4, кипятят 30 мин., приливают 20 *мл* $HClO_4$ в 0,6 *л* воды и отделяют в-во с т. пл. 196°; р-р нейтрализуют $NaHCO_3$, смешивают с избытком NH_3 и извлекают эфиром 2,6-дифенилпиридин, т. пл. 83—84°. Приведены кривые ИК-спектров **II**, **IIa**, **III**, **V** и **VI**. Д. Витковский

50330. Алкилирование и аналогичные реакции дибензо-*п*-диоксина. Гилман, Дитрик (Alkylation and related reactions of dibenzo-*p*-dioxin. Gilman Henry, Dietrich Joseph J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1403—1406 (англ.)

Непосредственным алкилированием дибензо-*п*-диоксина (**I**) действием *трет*-C_4H_9Cl (**II**) и *изо*-C_3H_7Cl (**III**) в присутствии $AlCl_3$ в р-ре CS_2 получены 2-(**IV**) и 2,7(8)-ди-*трет*-бутил-**I** (**V**), 2-(**VI**), 2,3-ди-(**VII**), 2,3,7,8-тетра-(**VIII**) и гексаизопропил-**I** (**IX**). Кроме того, из $C_6H_5CH_2Cl$ (**X**) и **I** в присутствии $FeCl_3$ (с $AlCl_3$ образуются только полимеры) синтезирован 2-бензил-**I** (**XI**). При алкилировании **I** в р-ре CS_2 действием C_2H_5Br (**XII**) и CH_3J (**XIII**) были выделены этиловый и метиловый эфиры (**XIV** и **XV**) дибензо-*п*-диоксиндитиокарбоновой к-ты (**XVI**). Замена **XII** на C_2H_5Cl (**XVII**) приводит к диэтиловому эфиру дибензо-*п*-диоксин-*бис*-(дитиокарбоновой) к-ты (**XVIII**). 2-Хлорметил-**I** (**XIX**) и 2-формил-**I** (**XX**) образуются из **I** с незначительным выходом. Алкилировать **I** по Фриделю — Крафтсу действием *п*-ClC_6H_4OH, α-$BrC_{10}H_7$, α-$FC_{10}H_7$ в р-ре $C_6H_5NO_2$ или хинолина авторам не удалось, при этом в $C_6H_5NO_2$ **I** разрушается полностью. К 0,05 моля **I** и 0,16 моля $AlCl_3$ в 100 *мл* CS_2 добавляют 0,05 моля **II**, перемешивают 1 час, разлагают льдом + HCl и перегонкой выделяют **IV**, выход 2,5%, т. кип. 125—128°/0,25 *мм*, т. пл. 97—98,5° (из CH_3OH), и **V**, выход 3,3%, т. пл. 226—228° (из сп.). Аналогично получены **VI**, выход 9%, т. кип. 126—131°/0,5 *мм*, т. пл. 87,5—89° (из водн. CH_3OH), **VII**, (1 моль **I**: 2 моля **III**), выход 8%, т. кип. 128—131°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,5670, и **VIII** (1 моль **I** : 4 моля **III**), выход 54%, т. кип. 158—161°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5475. При замене **III** на *н*-C_3H_7Cl также образуется **VI**. К 0,05 моля **I** и 0,08 моля $AlCl_3$ в 100 *мл* CS_2 добавляют 0,46 моля **III**, кипятят 1 час и выделяют **IX**, выход 1,4%, т. пл. 251—252° (из петр. эф.). Из 0,05 моля **I** и 0,05 моля **X** в присутствии 1 *г* $FeCl_3$ (кипятят 1,5 часа) получен **XI** выход 9%, т. кип. 178—180°/0,25 *мм*, т. пл. 106—108° (из сп.). Аналогично **IV** из **I** и **XII** (после хроматографирования продукта р-ции на Al_2O_3) выделен **XIV**, выход 16%, т. пл. 104—106° (из абс. сп.). Смесь 0,05 моля **I**, 0,05 моля **XIII** и 0,16 моля $AlCl_3$ кипятят в 100 *мл* CS_2 6,5 часа, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, затем сублимацией в вакууме отделяют **I** и получают **XV**, выход 1,4%, т. пл. 121—123° (из сп.). **XVII** барботируют 1,5 часа через р-р 0,05 моля **I** и 0,16 моля $AlCl_3$ в 200 *мл* CS_2 и выделяют **XVIII**, выход 7%, т. пл. 174—176° (из бзл.-сп.). 0,05 моля **I**, 0,13 моля параформа, 50 *мл* лед. CH_3COOH, 40 *мл* конц. HCl и 15 *мл* 85%-ной H_3PO_4 нагревают 10 час. при 80°, фильтруют, разбавляют водой и перегонкой выделяют **XIX**, выход 13%, т. кип. 143—144°/0,15 *мм*, т. пл. 111—113° (из сп.). Избыток CO и HCl (газ), полученных прибавлением $CiSO_3H$ к HCOOH, пропускают 8 час. при 40—50° через смесь 0,05 моля **I**, 0,175 моля $AlCl_3$ и 3 *г* Cu_2Cl_2 в 50 *мл* C_6H_6, остаток после гидролиза комплекса и отгонки C_6H_6 растворяют в CH_3OH, добавляют насыщ. р-р $NaHSO_3$, осадок промывают спиртом и эфиром, обрабатывают разб. HCl и получают **XX**, выход 2%, т. пл. 91—93° (из водн. сп.).

И. Леви

50331. Бромнитродибензо-*п*-диоксин и родственные производные. Гилман, Дитрих (Bromonitro and related derivatives of dibenzo-*p*-dioxin. Gilman Henry, Dietrich Joseph J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 366—368 (англ.)

Исследовано ориентирующее влияние заместителей в дибензо-*п*-диоксине (I). При нитровании 2-бромдибензо-*п*-диоксина (II) смесью конц. HNO_3 и CH_3COOH при 50—60° или при бромировании 2-нитродибензо-*п*-диоксина (III) смесью KBr и $KBrO_3$ в водн. CH_3COOH получается один и тот же 2-бром-7-нитродибензо-*п*-диоксин, т. пл. 215—217° (из CH_3COOH), восстановленный $SnCl_2$ и HCl в амин, т. пл. 180—183° (из бзл.), превращенный по Зандмейеру в 2,7-дибромдибензо-*п*-диоксин (IV), выход 25%, т. пл. 197—198° (из бзл.), синтезированный этим же методом из 2,7-диаминодибензо-*п*-диоксина (V), диацетат которого, т. пл. 356—357° (разл.; из CH_3COOH), получен как прямым ацетилированием V $(CH_3CO)_2O$, так и бекмановской перегруппировкой диоксима 2,7-диацетильного производного I. Соединение, описанное ранее как IV (см. Tomita M., J. Pharmac. Soc. Japan, 1935, 55, 1060), по-видимому, является 2,3-дибромдибензо-*п*-диоксином (VI). Конц. NHO_3 нитрует II при 20° в 2-бром-3,7-динитродибензо-*п*-диоксин, выход 28%, т. пл. 190—192° (из сп.), а Br_2 в кипящей CH_3COOH бромирует III в 2,3-дибром-7-нитродибензо-*п*-диоксин, т. пл. 217—220° (из CH_3COOH). I нитруется смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 (1 час, 90°) в 2,3,7,8-тетранитродибензо-*п*-диоксин, выход 17%, т. пл. 334—335° (разл.), получающийся также при нагревании (2 часа, 60°) 2,7-динитропроизводного со смесью конц. H_2SO_4 и дымящей HNO_3 (1 : 1). 2,8-дибромдибензо-*п*-диоксин нитруется смесью HNO_3-H_2SO_4 при 60° в 3,7-динитропроизводное, выход 26%, т. пл. 276—278° (из CH_3COOH), а VI горячей смесью HNO_3-CH_3COOH в 2,3-дибром-7,8-динитродибензо-*п*-диоксин, т. пл. 267—270° (из бзл.-петр. эф.). При бромировании 2-аминодибензо-*п*-диоксина 2 молями Br_2 в CCl_4 при 20° получено бромпроизводное неустановленного строения, выход 28%, т. пл. 152—154° (из сп.). Л. Щукина

50332. Об α-оксомеркаптанах. Сообщение VIII. О 2,5-эндимино-1,4-дитиане. Хаберль, Громатка (Über 2,5-Endimino-1,4-dithiane. VIII. Mitteilung über α-Oxomercaptane. Haberl R., Hromatka O.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 996—1003 (нем.)

Продолжено исследование р-ции 2,5-диокси-1,4-дитиана (I) и его замещ. с RNH_2 и $RNHNH_2$ (см. сообщение VII, РЖХим, 1956, 57916). При взаимодействии I с NH_3 образуется 2,5-ди-(N-2,5-эндимино-1,4-дитианил)-1,4-дитиан (II), в то время как 2,5-диметил-I (III) с NH_3 дает 2,5-диметил-2,5-эндимино-1,4-дитиан (IV). Из I и $NH_2NHCSNH_2$ (V) получен N-тиоуреидо-2,5-эндимино-1,4-дитиан (VI). С целью фармакологич. и бактериостатич. испытаний синтезированы N-β-диэтиламиноэтил-2,5-эндимино-1,4-дитиан (VII) и N-(4′-пиридинкарбоксамидо)-2,5-эндимино-1,4-дитиан (VIII). К 30 *г* I в 450 *мл* спирта прибавляют 15 *г* NH_4Cl и 30 *г* CH_3COONa в 150 *мл* воды, кипятят и через 1 час (~ 20°) выделяют II, выход (неочищ.) 89,5%, т. пл. 143,5—144° (из пиридина). Строение II доказано образованием $(C_2H_5)_3N$ при десульфурировании над скелетным Ni. К кипящей суспензии 42 *г* III в 500 *мл* воды прибавляют 17,5 *г* NH_4Cl и 35 *г* CH_3COONa в 250 *мл* воды, кипятят 10 мин. и через 12 час. выделяют IV, выход (неочищ.) 20 *г*, т. кип. 101—102°/10 *мм*; N-*п*-нитробензоил-IV, т. пл. 85° (из бзн.). К 7 *г* I в 600 *мл* кипящего спирта прибавляют смесь 4 *г* V в 50 *мл* воды, 3,6 *мл* конц. HCl и 3,6 *г* CH_3COONa в 20 *мл* воды, кипятят 10 мин. и через 12 час. выделяют VI, выход 67%, т. разл. 200—201° (из сп.). К 30,4 *г* N,N-диэтил-1,2-диаминоэтана прибавляют 44 *мл* конц. HCl в 80 *мл* воды, затем 44 *г* CH_3COONa в 300 *мл* воды и р-р амина смешивают с 40 *г* I в 480 *мл* спирта. Кипятят 5 мин., через 12 час. (~20°) концентрируют в вакууме, после подщелачивания извлекают эфиром и из эфирной вытяжки выделяют VII, выход 51%, т. кип. 115—120° (т-ра бани)/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 129—130° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 129—130° (из абс. сп.-эф.); кислый оксалат, т. пл. 153° (из абс. сп.). К смеси 18 *г* гидразида изоникотиновой к-ты, 10,3 *мл* конц. HCl в 200 *мл* воды и 10,3 *г* CH_3COONa в 130 *мл* воды прибавляют 20 *г* I в 1 *л* кипящего спирта, кипятят 10 мин., через 3 часа (~20°) отгоняют р-ритель и получают VIII, выход (неочищ.) 59%, т. разл. 208° (из сп.); хлоргидрат, т. разл. 193° (из сп.). Е. Караулова

50333. Амидины тиофенового ряда. Делаби, Рено, Берсо (Amidines thiophéniques. Delaby Raymond, Reynaud Pierre, Berçot Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 125—127 (франц.)

В поисках химиотерапевтич. средств из иминоэфиров тиофенкарбоновых-2 к-т SC(R″)=C(R′)CH=CC-(X)=NH (I, где X = OR) синтезированы соответствующие амидины (II, где X = NH_2). Напр., 5,23 *г* хлоргидрата (ХГ) I (R = CH_3, R′ = H, R″ = Cl) (Ia—основание) суспендируют в 20 *мл* CH_3OH, при т-ре ⩽ —4° медленно пропускают 15 мин. ток NH_3, приливают 150 *мл* ледяной воды и извлекают эфиром Ia, выход 92%, т. кип. 113°/13 *мм*. 13 ммолей Ia в 5 *мл* CH_3OH кипятят 30 мин. с 13 ммолями $C_6H_5SO_3NH_4$ и упаривают досуха. Выход II (R′ = H, R″ = Cl) в виде соли с $C_6H_5SO_3H$ 85%, т. пл. 196° (из CH_3OH). Приведены значения R, R′ и R″ полученных I, выход ХГ в %, т. разл. в °С, выход основания в % и его т. пл. в °С, выход в % соли соответствующего II с $C_6H_5SO_3H$ и ее т. пл. в °С: CH_3, H, H, 92, 170, 50, — (т. кип. 95,5°/13 *мм*), 83, 110 (из $CH_3COC_2H_5$); CH_3, H, NO_2, 93, 170, 90, 75 (после возгонки) [выход I (R = C_2H_5, R′ = H, R″ = NO_2) 90%, т. пл. 99° (после возгонки)], 90, 236—237 (из CH_3OH); CH_3, NO_2, H, 95, 180, 90, 105 (после возгонки) [выход ХГ I (R = C_2H_5, R′ = NO_2, R″ = H) 80%, т. разл. 180°, основание, выход 90%, т. пл. 108° (после возгонки)], 90, 217 (из CH_3OH); C_2H_5, H, Cl, 90, 174, 80, — (т. кип. 122°/13 *мм*), 85, 196 (из CH_3OH). 2-Циан-5-хлортиофен получен дегидратацией оксима 5-хлортиофенальдегида-2 при помощи $(CH_3CO)_2O$ по описанному методу (РЖХим, 1953, 4584), выход 75—80%, т. кип. 89°/14 *мм*. Г. Браз

50334. Синтез конденсированных гетероциклических систем. Часть I. Применение 2-винилтиофена в диеновом синтезе. Дейвис, Портер (The synthesis of condensed heterocyclic systems. Part I. Use of 2-vinylthiophen in the diene synthesis. Davies W., Porter Q. N.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4958—4960 (англ.)

2-Винилтиофен (I) обладает свойствами умеренно-активного диена; при нагревании (8 час., 100°) I с избытком *п*-бензохинона в CH_3COOH образуется 4,5-бензотионафтен-1′,4′-хинон, выход 45%, т. пл. 167—168° (из сп.), восстанавливающийся $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране в 4,5-бензотионафтен, выход 53%, т. пл. 110—111° (из CH_3OH), а с 3-винилтионафтеном в CH_3COOH (10 мин., 100°) образующий в-во, являющееся, вероятно, 3,4,11,12-тетрагидротиенотионафтеноантрахинон, выход 61%, т. пл. 209,5—210° (разл.; из сп.-бзл.). С малеиновым ангидридом в C_6H_6 в присутствии хинола при кипячении 6 час. I дает с 49%-ным выходом аддукт, т. пл. 164—166° (см. РЖХим, 1954, 46305), превращающийся при нагревании с CH_3COOH в фумаровую к-ту, а с 5 н. NaOH в 4,5,6,7-тетрагидротионафтендикарбоновую-4,5 к-ту, выход 96%, т. пл. 213—214° (разл.), дегидрирующуюся и дегидратирующуюся при

сплавлении с S (2 часа, 208°) в ангидрид тионафтендикарбоновой-4,5 к-ты, выход 63%, т. пл. 178—178,5° (из CCl_4). I, т. кип. 77—78°/70 *мм*, может быть синтезирован дегидратированием (см. Boyland, Manson, J. Chem. Soc., 1951, 1837) 2-(тиенил-2)-этанола, т. кип. 112—115°/20 *мм*, получаемого с 78%-ным выходом по Гриньяру из 2-тиенилмагнийбромида и окиси этилена. Л. Щукина

50335. 2-Нитро-, 3-нитро-, 2,4-динитро- и 2,5-динитротиофены. Блатт, Бак, Креш (2-Nitro-, 3-nitro-2,4-dinitro-, and 2,5-dinitrothiophene. Blatt A. H., Bach Shirley, Kresch Leonard W.), J. Organ. Chim., 1957, **22**, № 12, 1693—1695 (англ.)

С целью устранения неясностей в их описаниях синтезированы чистые 2-нитро-(I), 3-нитро-(II) и 2,4-динитро-(III)-тиофены. I, т. пл. 43—44° (испр.), получен нитрованием тиофена смесью HNO_3-$(CH_3CO)_2O$ и отделен от незначительной примеси II кристаллизацией из петр. эфира. II синтезирован нитрованием тиофен-2-сульфохлорида (IV) и гидролизом образующегося 4-нитротиофен-2-сульфохлорида (V); III, т. пл. 49,8—50,2° (испр.; из петр. эф.),— нитрованием II или восстановлением 2-йод-3,5-динитротиофена (VI) разб. HJ. При нитровании I, кроме III, образуется ~15% 2,5-динитротиофена, т. пл. 78—82°. К смеси 100 *г* $ClSO_3OH$ и 50 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 0° 25 *мл* тиофена, оставляют при 20°, разлагают льдом $ClSO_2OH$, охлаждая смесь добавлением твердой CO_2, и извлекают $CHCl_3$ IV, выход 37%, т. кип. 99—101°/6 *мм*. К 281 *мл* HNO_3 (*d* 1,59—1,60) при 25—30° добавляют по каплям 69,2 *г* IV, нагревают 1 час при 40°, выливают на лед и извлекают CCl_4 V, выход 76%, т. кип. 145—150°/4 *мл*, и ~5 *г* 5-нитротиофен-2-сульфохлорида, т. кип. 133—136°/4 *мм*. 105 *г* V и 530 *мл* воды кипятят 4 часа, на следующий день добавляют 655 *г* льда и 920 *мл* конц. H_2SO_4 и перегоняют при 140° с перегретым паром II, выход 74%, т. пл. 75—76° (испр.; из сп.). Смесь 3 *г* VI в 15 *мл* ацетона и 5 *мл* CH_3COOH в 4,5 *г* NaJ в 15 *мл* ацетона оставляют на 14 дней, выливают в р-р 5 *г* $NaHSO_3$ в 140 *мл* воды, размешивают и отделяют III, выход 66%. Л. Щукина

50336. О некоторых Bz-нитротиоиндоксилах. Мартани (Su alcuni Bz-nitrotioindossili. Martani Alfio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7-8, 885—891 (итал.)

Описан синтез 5-нитро-(Iа), 6-нитро-(Iб) и 7-нитро-(Iв)-3-окситионафтенов; для получения Iа конденсацией 5-нитро-2-хлорбензойной к-ты с 1 молем $SHCH_2$-COOH (II) в спирте в присутствии $NaHCO_3$, или диазотированием 5-нитроантраниловой к-ты и разложением диазосоединения щел. р-ром II, синтезирована 4-нитро-2-карбоксифенилтиогликолевая к-та (III), выход 80%, т. пл. 217° (из воды), циклизованная нагреванием (30 мин., 135—140°) с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в 5-нитро-3-ацетокситионафтен, выход 70%, т. пл. 155° (из сп.), гидролизованный горячим р-ром щелочи в Iа, т. пл. 126° (из разб. сп.), этиловый эфир (ЭЭ), т. пл 132° (из сп.), метиловый эфир (МЭ), т. пл. 142° (из CH_3OH). Аналогично из 5-нитро-2-карбоксифенилтиоглиоксиловой к-ты получены 6-нитро-3-ацетокситионафтен, т. пл. 101° (из сп.), и Iб, т. пл. 195° (из воды), ЭЭ, т. пл. 116° (из сп.), МЭ, т. пл. 135° (из CH_3OH). Iв получен нагреванием (1 час) 2-бром-5-нитробензойной к-ты и II в присутствии C_2H_5ONa, причем образуется 7-нитро-3-окситионафтенкарбоновая-2 к-та, т. пл. 160° (из воды), декарбоксилирующаяся при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в 7-нитро-3-ацетокситионафтен, т. пл. 101° (из сп.), гидролизованный в Iв, т. пл. 88° (из сп.), ЭЭ, т. пл. 108° (из сп.), МЭ, т. пл. 128° (из CH_3OH). III и Iа восстановлены $FeSO_4$ у NH_3 в 4-амино-2-карбоксифенилтиогликолевую к-ту (IV), т. пл. 227° (разл.; из воды); ацетат, т. пл. 130° (из разб. сп.), и 5-амино-3-окситионафтен, т. пл. 208° (из сп.). IV превращена по Зандмейеру в 4-хлор-2-карбоксифенилтиогликолевую к-ту, т. пл. 217° (из разб. сп.); ЭЭ, т. пл. 56° (из петр. эф.); МЭ, т. пл. 51° (из петр. эф.). Д. Витковский

50337. Синтез и физические свойства сернистых соединений, выделенных из нефти. VII. 2-, 6- и 8-тиабицикло-[3,2,1]-октан и 2-тиабицикло-[2,2,2]-октан. Берч, Дин, Хантер, Уайтхед (Preparation and physical properties of sulfur compounds related to petroleum. VII. 2-, 6- and 8-thiabicyclo-[3.2.1]-octane and 2-thiabicyclo-[2.2.2]-octane. Birch Stanley F., Dean Ronald A., Hunter Neville J., Whitehead Edmund V.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1590—1594 (англ.)

С целью идентификации сульфидов, выделенных из керосина месторождения Ага-Джари, синтезированы 2-(I), 6-(II), 8-тиабицикло-[3,2,1]-октан (III) и 2-тиабицикло-[2,2,2]-октаны (IV). III синтезирован гидрированием, а затем восстановлением ненасыщ. сульфона, полученного конденсацией SO_2 с соответствующим диеном (см. РЖХим, 1956, 58046) I получен циклизацией соответствующего дибромида с Na_2S. II синтезирован аналогично I или конденсацией соответствующего толуолсульфоната с Na_2S. IV получен только через толуолсульфонат; при попытке получить IV через дибромид происходит перегруппировка с образованием II. Из 25 *г* 1,3-циклопентадиена (т. кип. 120—121°/770 *мм*, $n^{20}D$ —1,496), 0,2 *г* фенил-β-нафтиламина и 86 *г* SO_2 (~20°, 40 час.) получают 8-тиабицикло-[3,2,1]-6-октенсульфон (V), т. пл. 160,5—162° (из сп.). V гидрируют в 8-тиабицикло-[3,2,1]-октансульфон (VI), т. пл. 281,5—282° (из эф.). 1 моль VI восстанавливают 2 молями $LiAlH_4$ и получают III, выход 66%, т. кип. 194,5°/769 *мм*, т. пл. 176,5—178,5° (из *н*-пентана) (возогнан при 0,4 *мм*); йодметилат III, т. пл. 242,5—243° (разл.); III · $HgCl_2$, т. пл. 226° (разл.). Продолжительной этерификацией циклопентен-2-уксусной к-ты получают ее этиловый эфир (VII), выход 82%, т. кип. 95°/29 *мм* — 96°/27 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480. 258 *г* VII восстанавливают 38 *г* $LiAlH_4$ в циклопентен-2-этанол-1 (VIII), выход 87%, т. кип. 98°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4772. 108 *г* VIII, содержащего 1 *г* воды, насыщают безводн. HBr при ⩽ 70° и фракционной перегонкой выделяют фракцию с т. кип. 112°/2,5 *мм* — 98°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5332, выход 124 *г*. 264 *г* этой фракции конденсируют с Na_2S (см. РЖХим, 1956, 12881), кипятят 16 час., перегоняют с паром, дистиллят извлекают *н*-пентаном, примесь меркаптанов окисляют 10%-ным KOH + J_2. Остаток после отгонки р-рителя разгоняют, комплексы фракций дистиллята с сулемой подвергают дробной кристаллизации, после чего обрабатывают 15%-ный HCl и выделяют I, выход 6,8 *г*, т. кип. 197°/774 *мм*, т. пл. 165—166° (из CH_3COOH); I · $HgCl_2$, т. пл. 193—194° (разл.); сульфон I, т. пл. 257° (разл.); йодметилат I, т. пл. 210—211° (разл.). Наряду с I образуется *цис*-2-тиабицикло-[3,3,0]-октан. Гидробромируют 85 *г* смеси *цис*- и *транс*-3-оксициклогексанметанола и получают дибромид, выход 87%, т. кип. 84—89°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5444. Продукт взаимодействия этого дибромида с Na_2S дает комплекс с $HgCl_2$, выход 49 *г*, т. пл. 157,5° (из сп.), из которого выделяют II, выход 15%, т. кип. 197°/769 *мм*, т. пл. 172,5—174° (из CH_3-COOH); сульфон II, т. пл. 236—237°; йодметилат II, т. пл. 162,5—163,5° (разл.). 165 *г* *транс*-4-оксициклогексанметанола (см. Owen L. N., Robins P. A., J. Chem. Soc., 1949, 326) постепенно прибавляют к охлажд. р-ру *n*-толуолсульфохлорида в C_5H_5N и через ~ 12 час. выделяют *n*-толуолсульфонат. Р-р продукта взаимодействия 300 *г* этого *n*-толуолсульфоната с Na_2S в C_5H_{12} обрабатывают J_2, 10%-ным KOH и гипосульфитом, затем выпаривают и сублимируют IV, выход

(неочищ.) 5%; IV · $HgCl_2$, т. пл. 185—187,5° (из сп.); суспензию 7,5 *г* этого комплекса в 30 *мл* карбитола прибавляют к кипящему р-ру 33 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 50 *мл* воды и выделяют **IV**, выход 2,2 *г*, т. пл. 210—212° (из CH_3COOH, возгонка); сульфон **IV**, т. пл. ~ 310°; йодметилат IV, т. пл. 225—226° (разл.). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 44553. Е. Караулова

50338. **Новый синтез β-оксипирролов. Трейбс, Огородник** (Eine neue Synthese von β-Hydroxypyrrolen. Treibs Alfred, Ohorodnik Alexander), Liebigs Ann. Chem., 1958, **611**, № 1-3, 139—149 (нем.)

Шиффовы основания $ROOCCH(R^1)C(R^2)=NCH(R^3)$-$COOR^4$ (**Iа—и**), получаемые из эфиров β-кетокислот и эфиров α-аминокислот, при воздействии C_2H_5ONa циклизуются по типу сложноэфирной конденсации с образованием β-оксипирролов $\overline{NHC(R)=C(R^1)C(R^2)=CR^3}$ (**IIа—и**). Для **I** указаны R, R^1, R^2, R^3, R^4: **а** C_2H_5, H, CH_3, H, C_2H_5; **б** $(CH_3)_3C$, H, CH_3, H, C_2H_5; **в** $C_6H_5CH_2$, H, CH_3, H, C_2H_5; **г** C_2H_5 H, $CH_2COOC_2H_5$, H, C_2H_5; **д** C_2H_5, H, C_6H_5, H, CH_3; **е** C_2H_5, C_2H_5, CH_3, H, C_2H_5; **ж** C_2H_5, H, CH_3, CH_3, C_2H_5; **з** C_2H_5, H, CH, C_2H_5-$CH(CH_3)$, C_2H_5; **и** CH_3, H, CH_3, H, CH_3; для **II** указаны R, R^1, R^2, R^3: **а** CH_3, $COOC_2H_5$, OH, H; **б** CH_3, $COOC$-$(CH_3)_3$, OH, H; **в** CH_3, $C_6H_5CH_2$, OH, H; **г** CH_3, $C_6H_5CH_2$, OH, CH_3CO; **д** CH_3, H, OH, $COOC_2H_5$; **е** $CH_2COOC_2H_5$, $COOC_2H_5$, OH, H; **ж** $CH_2COOC_2H_5$, H, OH, $COOC_2H_5$; **з** $CH_2COOC_2H_5$, $COOC_2H_5$, OH, $C(CH_2COOC_2H_5)=CH$-$COOC_2H_5$; **и** C_6H_5, $COOC_2H_5$, OH, H. Шиффовы основания $RCOCH_2C(R^1)=NCH_2COOC_2H_5$, где $R = CH_3$, $R^1 = C_2H_5$ (**IIIа**), $R = C_6H_5$, $R^1 = CH_3$ (**IIIб**) и $R = CH_3$, $R^1 = COOC_2H_5$ (**IIIв**), циклизуются в тех же условиях по типу альдольной р-ции с образованием пирролов иного строения (**IIк—н**). Приведены R, R^1, R^2, R^3: **к** $COOC_2H_5$, CH_3, H, C_2H_5; **л** CH_3, H, C_6H_5, $COOC_2H_5$; **м** COOH, H, CH_3, $COOC_2H_5$; **н** $COOC_2H_5$, H, CH_3, $COOC_2H_5$. Смесь р-ра 0,1 моля **Iа** в 50 *мл* абс. спирта и р-ра 0,1 моля C_2H_5ONa в 100 *мл* спирта кипятят 2 часа, упаривают и остаток обрабатывают 60 *мл* 10%-ной CH_3COOH, получают **IIа**, выход 80%, т. пл. 213° (разл.; из сп.). В условиях, близких к описанным, из **Iб** получают **IIб**, выход 60—70%, т. пл. 215° (разл.); из **Iг** образуются **IIе**, 30—40%, 121,5° (из эф.-петр. эф.), и **IIж**, ~ 10%, 78° (из сп.); из **Iе** получают **II** ($R = CH_3$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = OH$, $R^3 = COOC_2H_5$), 50%, 103° (из сп.); из **Iж** получают **II** ($R = R^3 = CH_3$, $R^1 = COOC_2H_5$, $R^2 = OH$), 40%, 285°, и в-во неустановленного строения, т. пл. 220°; **IIIа** дает **IIк**, 22%, 74° (из водн. сп.); из **IIIб** получают **IIл**, 30%, 140° (из водн. сп.); из **IIIв** образуются **IIм**, т. пл 215°, и **IIн**, т. пл. 61°. Обработка спирт. р-ром C_2H_5ONa продукта взаимодействия $C_6H_5CH_2NH_2$ и ацетилацетона (**IV**) приводит к **II** ($R = R^2 = CH_3$, $R^1 = H$, $R^3 = C_6H_5$), т. кип. 170°/12 *мм*. который с эквимолярным кол-вом C_6H_5NCO превращается в **II** ($R = R^2 = CH_3$, $R^1 = C_6H_5NHCO$, $R^3 = C_6H_5$) т. пл. 192°. При взаимодействии $NH_2CH_2COOC_2H_5$ с $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ в присутствии спирт. р-ра C_2H_5-ONa получен **II** ($R = CH_3$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = COOC_2H_5$), выход 10%, т. пл. 99—100° (из сп.). К суспензии 0,072 моля C_2H_5ONa в 50 *мл* абс. эфира прибавляют при охлаждении 0,07 моля **Iв**, оставляют на 2 часа, упаривают и остаток обрабатывают 40 *мл* 2 н. HCl; получают **IIв**, выход 30%, т. пл. 216° (разл.; из сп.), и **IIг**, 3%, 188° (из сп.). В аналогичных условиях из **Iа** получают **IIа**, выход 80—90%, и **IIд**, 10—20%, т. пл. 104° (из водн. сп.); из **Iг** получают **IIж**, 60%, и **IIз**, 5%, т. пл. 110° (из сп.); **Iд** дает **IIи**, т. пл. 102° (из сп.), и **II** [$R = C_6H_5$, $R^1 = COOC_2H_5$, $R^2 = OH$, $R^3 = C(C_6H_5)CHCOO$-C_2H_5], т. пл. 178°; из **Iз** образуется **II** [$R = CH_3$, $R^1 = COOC_2H_5$, $R^2 = OH$, $R^3 = C_2H_5CH(CH_3)$], выход 30%, т. пл. 218°. Из **Iи** получают неразделимую смесь пирролов. Описаны шиффовы основания, полученные из этилового эфира тирозина с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и **IV**, т. пл. 119 и 146° (из эф.-петр. эф.) соответственно.

Л. Щукина

50339. **Реакции диазокетонов. II. Взаимодействие эфиров ω-диазокетокислот с индолом и N-метилпирролом. Ратуский, Шорм** (Reakce diazoketonů. II. Reakce esterů ω-diazoketokyseln s indolem a N-methylpyrrolem. Ratuský Josef, Šorm František), Chem. listy, 1957, **51**, № 6, 1091—1100 (чешск.)

Были синтезированы этиловый эфир (**Iа**) и метиловый эфир (**Iб**) диазопировиноградной к-ты, а также этиловые эфиры γ-диазоацетоуксусной (**II**) и δ-диазолевулиновой к-т (**III**), и исследовано их взаимодействие с индолом (**IV**) и N-метилпирролом (**V**) в присутствии Cu. В обоих случаях имеет место замещение H на остаток эфира после отщепления N_2, а именно: у **IV** в положении 3, а у **V** в положении 2. Строение диазосоединений (ДС) подтверждено р-циями с галоидоводородами, с CH_3COOH и перегруппировкой Вольфа. ДС синтезированы путем перемешивания (30 мин.) эфирного р-ра CH_2N_2 с соответствующим эфирхлорангидридом при т-ре от —5 до —8° (перечисляются ДС, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм*, исходное в-во): **Iа**, 90,2, 73—74, хлористый этоксалил; **Iб**, 90, 103—105, хлористый метоксалил; **II**, 77, 70/0,05, $C_2H_5OCOCH_2COCl$; **III**, 82, 75/0,01, C_2H_5-$OCOCH_2CH_2COCl$. Р-цию с **IV** осуществляли прибавлением (85—95°, 5—10 мин.) ДС к р-ру **IV** с Cu. Из **I** в циклогексане получают этиловый эфир 3-индолилпировиноградной к-ты (**VI**), выход 49%, т. пл. 151—152° (из этилацетата, содержащего циклогексан); оксим, т. пл. 156—157° (из 50%-ного сп.). Щел. омылением эфира получают свободную к-ту, т. пл. 210°. Гидрированием оксима над скелетным Ni (~ 20°, 150 *ат*, 24 часа) получают хлоргидрат этилового эфира триптофана, т. пл. 219—221°, который после кипячения (5 час.) с 3 н. H_2SO_4 дает *dl*-триптофан, т. пл. 264—266°. Аналогично гидрированием **VI** и щел. омылением неочищ. продукта получают β-(3-индолил)-молочную к-ту, т. пл. 145°. Из **II** в C_6H_6 получают этиловый эфир γ-(3-индолил)-ацетоуксусной к-ты, выход 62%, хроматография в эфире на Al_2O_3; при кипячении (1 час) с 30%-ным KOH дает 3-индолилуксусную к-ту, т. пл. 165°. Из **III** в циклогексане получают этиловый эфир δ-(3-индолил)-левулиновой к-ты, выход 86%. При окислении O_2 дает индолкарбоновую-3 к-ту, обнаруженную при помощи хроматографии на бумаге. Р-ции с **V** производят аналогично, однако они протекают в течение 0,5—2 часа (за ходом р-ции наблюдают по кол-ву отщепленного N_2). Из **I** без р-рителя получен этиловый эфир 2-(N-метилпиррил)-пировиноградной к-ты, выход 39%, т. кип. 110°/0,25 *мм*, который с 3 н. NaOH дает 2-(N-метилпиррил)-уксусную к-ту, т. пл. 112°; из **II** в циклогексане получают этиловый эфир γ-(2-N-метилпиррил)-ацетоуксусной к-ты, выход 23,2%, т. кип. 90°/0,05 *мм*, нагреванием (15 мин.) с NaOH переводят в 2-N-метилпиррилацетон, семикарбазон, т. пл. 166°; из **III** в C_6H_6 получают этиловый эфир δ-(2-N-метилпиррил)-левулиновой к-ты, выход 65,8%, т. кип. 114°/0,2 *мм*. Для доказательства строения ДС синтезированы: метиловый эфир хлорпировиноградной к-ты из **Iб** и HCl (газа) в CH_3OH, выход 94,5%, т. кип. 78°/13 *мм*, с 35%-ной HCl (к-той) дает хлорпировиноградную к-ту, т. пл. 57°. Этиловый эфир бромпировиноградной к-ты, т. кип. 87°/9 *мм*, получен встряхиванием **Iа** в эфире с 40%-ной HBr; наряду с эфиром образуется и бромпировиноградная к-та, т. пл. 75°. Аналогично из **II** и HCl (газа) синтезируют этиловый эфир γ-хлорацетоуксусной к-ты, выход 66,5%, т. кип. 95°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550 (слезоточивый).

С Cu-ацетатом дает соль $Cu(C_6H_9O_3Cl)_2$, т. пл. 162—165°, с тиомочевиной образует этиловый эфир 2-аминотиазолуксусной-4 к-ты, т. пл. 92—93°. Этиловый эфир γ-бромацетоуксусной к-ты, выход 97%, т. кип. 63°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4831, получают из **II**, как предыдущее бромпроизводное. Этиловый эфир δ-хлорлевулиновой к-ты, выход 95,5%, т. кип. 56°/0,005 *мм*, получен прибавлением по каплям 37%-ной HCl к **III** в эфире. Этиловый эфир δ-бромлевулиновой к-ты, выход 96,5%, т. кип. 61°/0,005 *мм*, получают аналогично с HBr (к-той). Этиловый эфир ацетоксипировиноградной к-ты, выход 95%, т. кип. 77°/0,2 *мм*, синтезирован нагреванием **Ia** с лед. CH_3COOH и Cu до 70°. Аналогично из **II** и **III** синтезированы этиловый эфир γ-ацетоксиацетоуксусной к-ты, выход 86%, т. кип. 70°/0,1 *мм*, и этиловый эфир δ-ацетоксилевулиновой к-ты, выход 84%, т. кип. 71°/0,005 *мм*. Нагреванием спирт. р-ров ДС с $AgNO_3$ получают сложные эфиры (перечисляются эфир и выход в %): $CH_2(COOCH_3)_2$ (из **Iб**), 66,5; этиловый эфир янтарной к-ты (из **II**), 67; этиловый эфир глутаровой к-ты (из **III**), 90,5. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 14358.

Jan Kováž

50340. Реакции со спиртовым аммиаком на солнечном свету. Сообщение VIII. Реакции с 2,4,5-трифенил-3-пирролальдегидом, 2,4,5-триметил-3-карбэтоксипирролом и с 2,4,5-трифенил-3-нитропирролом. Капуано, Джамманко (Reazioni alla luce solare con ammoniaca alcoolica. Nota VIII. Azione sulla 2-4-5-trifenile-3-pirrolaldeide, 2-4-5-trimetile-3-carbossietilpirrolo e sul 2-4-5-trifenile-3-nitropirrolo. Capuano Salvatore, Giammanco Lorenzo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7—8, 857—816 (итал.)

Продолжено иследование р-ций с спирт. р-ром NH_3 на солнечном свету. 2,4,5-Трифенил-3-пирролальдегид постепенно растворяется в насыщ. NH_3 спирте на солнечном свету, после чего из р-ра выделяется трифенилпиразин, т. пл. 235° (из сп.), который отделяют через 6 месяцев после начала экспозиции, р-р постепенно испаряют в кристаллизаторе и получают в-во $C_{22}H_{16}N_2$, т. пл. 300°, неустановленного строения; из маточного р-ра выделяют $C_6H_5CONH_2$ и 4,5-дикето-2-фенилимидазол, т. пл. 209° (из диоксана). 2,4,5-Триметил-3-карбэтоксипиррол в аналогичных условиях лишь частично превращается в 2,4,5-триметил-3-карбоксипиррол, а 2,4,5-трифенил-3-нитро- и 2,5-диметил-3-карбоксипирролы остаются неизмененными в течение 1 года. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 25197.

Д. Витковский

50341. Восстановление алюмогидридом лития в ряду изатина. Сообщение 2. Действие $LiAlH_4$ на производные индола и изатина. Джованниини, Лоренц (Reduktionen mit $LiAlH_4$ in der Isatin-Reihe. 2. Mitteilung. Einwirkung von $LiAlH_4$ auf Indol und Isatin-Derivate. Giovannini E., Lorenz Th.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2287—2291 (нем.)

2 *г* индоксила в 80 *мл* абс. эфира прибавляют за 15 мин. в токе N_2 к 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, перемешивают 4 часа при 20—24° и обрабатывают, как указано в сообщении 1 (см. РЖХим, 1958, 28772). Получают 5% 3-оксииндолина (**I**), 25% индола (**II**) и 10% индиго (**III**). Р-р 2,4 *г* диоксиндола в 80 *мл* абс. эфира приливают (10 мин., 17°) в токе N_2 к 0,6 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, через 4 часа разлагают водой и после обработки выделяют, как выше, 15% **I**, немного **II**, 5% **III** и 5% индирубина (**IV**). 1 *г* β-оксима изатина (**V**, **VI** — изатин) в диоксане (**VII**) медленно прибавляют к 1 *г* $LiAlH_4$ в кипящем **VII**, кипятят 16 час. и после обработки (см. ссылку выше) выделяют 6% **II**, 44% **IV** и 10% **V**. Из **V** в смеси **VII**-тетрагидрофуранэфир (60°, 7 час.) получают 15% **IV** наряду с 10% неизмененного **V**, в эфире (кипячение, 15 час.) получают 11% **II**, 8% **III** + **IV** наряду с 25% **V**. Образование **II** в этом случае, вероятно, объясняется тем, что **V** сначала дает 3-аминоиндолин, который затем отщепляет NH_3. Аналогично из α-оксима **VI** (**VIa**) в эфире (6,5 часа, 35°) получено 6% **II**, 22% **III** и 3% **IV**, а в **VII** (101°, 15 час.) 14% **II** и немного **IV** наряду с 11% неизмененного **VIa**. Переход **VIa** в **II**, по-видимому, связан с промежуточным образованием 2-амино-**I**, который после отщепления NH_3 и последующего восстановления дает **I**, отщепляющий затем воду. Это предположение подтверждается тем, что восстановление 2,2-диметилиндоксила (**VIII**) не сопровождается образованием побочных продуктов. **VIII** получают, как описано ранее (Etienne E., Bull. Soc. chim. France, 1948, 656), с тем отличием, что реакционную смесь непосредственно извлекают C_6H_6 и вытяжку разгоняют; выход 50%, т. кип. 145—150°/12 *мм*, т. пл. 88° (после фильтрования в виде бензольного р-ра через Al_2O_3 или после возгонки в вакууме). 17,4 *г* **VIII** в 200 *мл* абс. эфира прибавляют за 25 мин. к кипящему р-ру 5,8 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира и через 30 мин. разлагают 11 *мл* воды. Из эфирного р-ра выделяют 2,2-диметил-**I**, выход 53% (неочищ.), т. пл. 138° (испр.; из бзл.-петр. эф.).

Г. Браз

50342. Азотистые гетероциклы. Часть I. Алкилирование и ацилирование 3-фенилоксиндола и получение некоторых производных 2-окси-3-фенилиндола. Брус, Сатклифф (Heterocyclic compounds of nitrogen. Part I. The alkylation and acylation of 3-phenyloxindole, and the preparation of same derivatives of 2-hydroxy-3-phenylindole. Bruce J. Malcolm, Sutcliffe F. K.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4789—4798 (англ.)

Показано, что при взаимодействии 3-фенилоксиндола (**I**) и его 3-замещ. производных o-$C_6H_4C(C_6H_5)$-RCONR′ (**II** R′ = H) с ангидридами и хлорангидридами к-т образуются соответствующие 1-ацилпроизводные **II** (R′ = ацил) (**III**). При р-ции **I** и его 1-замещ. производных **II** (R = H) (**IV**) с CH_3J, $C_6H_5CH_2J$ (**V**) и $C_6H_5COCH_2Br$ (**VI**) получены соответствующие 3-алкилпроизводные **II** (R = алкил, R′ = алкил или ацил) (**VII**). Ацилирование **IV** приводит к 2-ацилоксипроизводным o-$C_6H_4C(C_6H_5)$=C(OCOR)NR′ (**VIII**). Смесь 10 *г* 3-фенилдиоксиндола (**IX**), 20 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 50 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* конц. HCl кипятят 1,5 часа и прибавляют 100 *мл* воды, получают **I**, выход 97%, т. пл. 192° [возгонка при 180°/0,01 *мм* (из сп.)]. К смеси 85 *мл* 48%-ной HBr и 21 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 59 *г* *dl*-$C_6H_5CHOHCOOH$ и 21 *мл* H_2SO_4, нагревают 3 часа при 125—130°, разбавляют по охлаждении 300 *мл* воды и извлекают эфиром $C_6H_5CHBrCOOH$ (**X**), выход 74%, т. кип. 120—121°/0,02 *мм*, т. пл. 68—69° (из петр. эф.); амид, т. пл. 147° (из ксилола). 54 *г* **X** в 45 *мл* $SOCl_2$ кипятят 5 час., упаривают, остаток растворяют в 50 *мл* C_6H_6, прибавляют (~0°, 30 мин.) к 54 *г* $C_6H_5NHCH_3$ в 75 *мл* C_6H_6, размешивают 30 мин. при ~20°, нагревают до кипения, охлаждают до 5°, фильтрат промывают 5%-ной HCl (с 5% NaCl) и 5%-ным р-ром NaCl, высушивают и упаривают; получают 45 *г* N-метиланилида **X** (**XI**), т. кип. 171—173°/0,03 *мм* (слабое разл.). Смесь 40,5 *г* **XI** и 36 *г* безводн. $AlCl_3$ осторожно нагревают до начала выделения HBr, после экзотермич. р-ции (охлаждение!) нагревают 30 мин. при 175—180°, измельченный плав прибавляют к смеси 500 *г* льда и 100 *мл* воды, размешивают 30 мин., прибавляют 100 *мл* конц. HCl, размешивают 30 мин. и нагревают до 60°, получают 23,5 *г* **IV** (R′ = CH_3) (**IVa**), т. пл. 119,5° [возгонка при 115°/0,01 *мм* (из бзн.)]. Смесь **I** и избытка $(CH_3CO)_2O$ (**XII**) кипятят 3 часа и упаривают, получают **III** (R = H, R′ = CH_3CO) (**IIIa**), выход

36—61%, т. пл. 106° (из сп.). Аналогично получают следующие III с R′ = CH_3CO (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3COO, 76, 142 (из сп.); CH_3 (**IIIб**), 75, 113 (из сп.); $C_6H_5CH_2$ (**IIIв**), 98, 139 (из сп.); C_6H_5-$COCH_2$ (**IIIг**), 84, 163,5—164 (из сп.). К кипящему р-ру 4,2 *г* I и 5,3 *г* Na_2CO_3 в 40 *мл* воды и 40 *мл* ацетона прибавляют за 1 мин. 14 *г* C_6H_5COCl (**XIII**) в 20 *мл* ацетона, кипятят 15 мин., выливают в 400 *мл* воды, через несколько часов декантируют, из осадка извлекают C_6H_6 III (R = = H, R′ = C_6H_5CO) (**IIIд**), выход 28%, т. пл. 175,5° [добавление петр. эфира; возгонка при 180°/0,01 *мм* (из сп.)]. Аналогично получают **III** (R = H, R′ = 4-$CH_3C_6H_4SO_2$) (**IIIе**), выход 41%, т. пл. 244,5° (разл.; из *н*-бутанола). Смесь 0,45 *г* 3-метил-I (**XIV**) и 0,6 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ (**XV**) нагревают 4 часа при 190—200° и удаляют возгонкой C_6H_5COOH, получают **III** (R = CH_3, R′ = C_6H_5CO), выход 71%, т. пл. 136—136,5° (из сп.) или 122,5° (метастабильная форма). Аналогично получают III (R = $C_6H_5CH_2$, R′ = C_6H_5CO) (**IIIж**), выход 74%, т. пл. 154° (из сп.) или 120° (метастабильная форма). 4,5 *г* **IX** в 30 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1,5 часа, упаривают, остаток растворяют в 10 *мл* горячего C_6H_6 и прибавляют 100 мл петр. эфира, получают 3-хлор-I (XVI), выход 67% (неочищ.), т. пл. 146,5—147,5° (разл.; возгонка при 135°/0,01 *мм*). Р-р 0,73 *г* **XVI** в 10 *мл* CH_3OH кипятят 2 мин., прибавляют при 50° 25 *мл* воды и оставляют на ~12 час. при ~20°, получают 3-метокси-I, выход 93%, т. пл. 173,5° [возгонка при 160°/0,01 *мм* (из водн. CH_3OH)]. Аналогично получают 3-этокси-I (XVII), выход 88%, т. пл. 169—169,5° (из водн. сп.). При р-ции XVI с 4-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ получают **IIIе**, выход 48%. Из XVII и XIII по Шоттен-Бауману получают III (R = C_2H_5O, R′ = C_6H_5CO), выход 63%, т. пл. 130—130,5° (из сп.). К смеси 0,01 моля I или IV, 0,53 *г* Na_2CO_3, 10 *мл* ацетона и 10 *мл* воды прибавляют 0,011 моля CH_3J, V или VI в 15 *мл* ацетона, кипятят, прибавляют по охлаждении 200 *мл* воды и осадок растирают после высушивания с петр. эфиром, продукт р-ции очищают возгонкой при 0,01 *мм* и кристаллизацией из р-рителя. Описанным способом получены следующие соединения (указаны время кипячения в часах, выход в %, т. пл. в °C): **XIV**, 6, 63, 155—155,5 (из CH_3OH) II (R = $C_6H_5CH_2$) (**IIа**), 6, 83, 158 (из CH_3OH); II (R = $C_6H_5COCH_2$) (**IIб**), 4, 62, 203,5—204 (из *н*-бутанола); **IIIб**, 3, 67, —; **IIIв**, 1, 93, —; **IIIг**, 4, 62, —; IIIж, 15 мин., 89, —; **VII** (R = $C_6H_5CH_2$, R′ = CH_3), 5, 96, 127—127,5 (из CH_3OH). **XIV** синтезирован также циклизацией $CH_3CH(C_6H_5)CONHNHC_6H_5$ (**XVIII**). Последний получен при кипячении (18 час., при азеотропном отделении воды) смеси 7,5 *г* $CH_3CH(C_6H_5)COOH$, 5,5 *г* $C_6H_5NHNH_2$ (**XIX**) и 60 *мл* C_6H_6, выход 50%, т. пл. 85,5—86° (из бзн.) и 99—100° (из CH_3OH). К р-ру 6,5 *г* XIX в 75 *мл* эфира прибавляют (0—5°, 30 мин.) р-р 7,4 *г* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COCl$ в 50 *мл* эфира, размешивают 1,5 часа при ~ 20°, прибавляют 200 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* воды и выделяют $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)CONHNHC_6H_5$ (XX), выход 82%, т. пл. 139,5—140,5° (из водн. CH_3OH). Попытка циклизации **XX** с целью получения **IIа** не привела к успеху. Смесь 3,3 *г* **IIб**, 6 *мл* 99—100%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 30 *мл* спирта кипятят 10 час., упаривают, остаток промывают водой и кипятят 5 мин. со 100 *мл* CH_3OH, получают гидразон **IIб**, выход 23%, т. пл. 208—209° (из *н*-бутанола); попытка его превращения в II (R = $C_6H_5CH_2CH_2$) по Вольф — Кижнеру не удалась. К 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH прибавляют последовательно 1,1 *г* **IVа** в 10 *мл* ацетона и 2 *мл* **XIII** и размешивают 30 мин.; получают **VIII** (R = C_6H_5, R′ = = CH_3), выход 32%, т. пл. 161,5° [возгонка при 160°/0,01 *мм* (из сп.)]. К кипящей смеси 2,5 *г* **IIIа**, 0,53 *г* Na_2CO_3, 20 *мл* ацетона и 10 *мл* воды прибавляют (15 сек.) 1,4 *г* **XIII** в 10 *мл* ацетона, кипятят 15 мин., выливают в 200 *мл* воды и получают **VIII** (R = C_6H_5, R′ = CH_3CO), выход 56%, т. пл. 184,5° [возгонка при 180°/0,01 *мм* (из сп.)]. 1,26 *г* **IIIа** и 25 *мг* (+)-камфор-10-сульфокислоты (**XXI**) в 25 *мл* **XII** кипятят 6 час., упаривают и остаток кристаллизуют из 8 *мл* CH_3OH, получают 0,43 *г* неизменного **IIIа**. Маточный р-р упаривают, остаток извлекают петр. эфиром, получают VIII (R = CH_3, R′ = CH_3CO), выход 4%, т. пл. 111,5—112° (из петр. эф.). 0,63 *г* **IIIд** и 10 *мг* **XXI** в 10 *мл* **XII** кипятят 6 час. и упаривают, получают **VIII** (R = CH_3, R′ = C_6H_5CO), выход 18%, т. пл. 153° [возгонка при 145°/0,01 *мм* (из сп.)]. К смеси 8,4 *г* **I**, 100 *мл* ацетона и 45 *г* NaOH в 500 *мл* воды прибавляют сразу 20 *мл* **XIII** и размешивают 15 мин., получают **VIII** (R = C_6H_5, R′ = C_6H_5CO) (**VIIIа**), выход 43%, т. пл. 189° (возгонка при 185°/0,01 *мм* (из сп.-бутанола, 3 : 1)). **VIIIа** образуется также с небольшим выходом при нагревании (180—185°, 2 часа) смеси 0,31 *г* **IIIд**, 5 *мг* **XXI** и 1 *г* **XV** или при взаимодействии **IIIд** с **XIII** в ацетоне и в присутствии 1 *экв* Na_2CO_3. Строение описанных выше соединений подтверждено ИК- и УФ-спектрами. При 220—300 *мμ* УФ-спектры **VIII** подобны спектрам 3-фенилиндола (**XXII**), замещ. аналогичными радикалами. 0,58 *г* **XXII**, 1,5 *г* безводн. CH_3COONa в 15 *мл* **XII** кипятят 3 часа, упаривают и остаток растирают с водой (10 *мл* × 3), получают 1-ацетил-**XXII**, выход 82%, т. пл. 138,5—139° [возгонка при 150°/0,02 *мм* (из сп.)]. Из **XXII** и **XIII** в ацетоне (KOH) получают 1-бензоил-**XXII**, выход 81%, т. пл. 156,5° [возгонка при 160°/0,01 *мм* (из сп.)]. К р-ру 0,55 *г* CH_3MgJ в 5 *мл* эфира прибавляют за 5 мин. 0,62 *г* 2-метил-**XXII** в 10 *мл* эфира и кипятят 1 час, добавляют при 15° 0,25 *г* CH_3COCl в 5 *мл* эфира, кипятят 1 час и прибавляют р-р 1 *г* NH_4Cl в 10 *мл* воды, получают 1-ацетил-2-метил-**XXII**, выход 40%, т. пл. 119° (из сп.; возгонка при 125°/0,01 *мм*). Аналогично получают 1-бензоил-2-метил-**XXII**, выход 64%, т. пл. 152° (из бутанола; возгонка при 160°/0,02 *мм*), и 1-бензоил-2-бензил-**XXII**, выход 20%, т. пл. 164,5° (из сп.; из бутанола; возгонка при 170°/0,01 *мм*).

А. Травин

50343. Синтез индолов по Фишеру без катализатора. Фицпатрик, Хайзер (Noncatalytic Fischer indole synthesis. Fitzpatrick J. T., Hiser R. D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1703—1704 (англ.)

Найдено, что замещ. индолы (**I**) можно получить нагреванием соответствующих фенилгидразонов (ФГ) в р-рителе. Вследствие отсутствия кислого катализатора обработка в некоторых случаях облегчается. Синтезированы **I** (указано исходное в-во, р-ритель, продолжительность кипячения в часах, заместители полученного **I**, выход в %, метод выделения и очистки): ФГ $CH_3COC_2H_5$ (кетон **II**), $HOCH_2CH_2OH$, 3, 2,3-диметил, 70, осаждение водой с последующей кристаллизацией из петр. эфира (метод А); ФГ **II**, **III**, содержащий 2% NaOH, 4, 2,3-диметил, 68, А; ФГ **II**, тетралин, 17, 2,3-диметил, 48, осаждение петр. эфиром с последующей кристаллизацией из петр. эфира; ФГ ацетона, диэтиленгликоль (**IV**), 3,5, 2-метил, 36, перегонка с паром с последующей кристаллизацией из петр. эфира (метод Б); ФГ C_3H_7CHO, **III**, 24, 3-этил, 44, Б; *n*-$CH_3C_6H_4NHN{=}CHC_2H_5$, **III**, 4, 3,5-диметил, —, А; N-метил-ФГ C_2H_5CHO, **III**, 6, 1,3-диметил, 70, перегонка в вакууме (метод В); N-метил-ФГ **II**, **III**, 8, 1,2,3-триметил, 65, В; *о*-хлор-ФГ **II**, **IV**, 2, 7-хлор-2,3-диметил, 55, Б (т. пл. 69—70,5°); 2,5-дихлор-ФГ **II**, **III**, 6, 4,7-дихлор-2,3-диметил, 66, Б (т. пл. 90—91°); ФГ $C_6H_5COC_3H_7$, **III**, 16, 3-этил-2-фенил, 50, А; ФГ $C_6H_5COCH_3$, **III**, 48, 2-фенил, 54, осаждение водой с последующей кристаллизацией из C_7H_{16}. В большинстве случаев оптимальные условия р-ции не определялись. Полярность р-рителя не имеет решающего значения. По-видимому, механизм р-ции Фишера, предложенный ранее (Robinson, Robinson, J. Chem. Soc., 1918, **113**, 639; 1924, **125**, 827),

неправилен, так как циклизация происходит даже в присутствии небольших кол-в щелочи. Г. Браз

50344. О некоторых аминокетонах ряда индола и карбазола. Шмитт, Сюке, Фаллар (Sur quelques aminocétones dérivant de l'indole et du carbazole. Schmitt Josef, Suquet Michel, Fallard René), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1470—1473 (франц.)

Взаимодействием 3-пропионилиндола (I) и 2-пропионилкарбазола (II) с диалкиламиноалкилхлоридами (III) в присутствии $NaNH_2$ синтезированы N-диалкиламиноалкил-I (IV) и N-диалкиламиноалкил-II. К суспензии 220 г $AlCl_3$ в 150 *мл* CS_2 прибавляют за 1 час 112 *г* N-пропионилкарбазола (V), 120 *г* CH_3CH_2COCl и 600 *мл* CS_2, кипячением (4 часа) получают 120 *г* 2-пропионил-V (VI), т. кип. 250°/0,5 *мм*. Кипячением (2 часа) 28,3 *г* VI в 200 *мл* диоксана и 11,2 *г* KOH в 30 *мл* воды и 100 *мл* спирта получают II, т. пл. 212°. Смесь 22,3 *г* II, 5 *г* $NaNH_2$ и 250 *мл* толуола кипятят 2 часа (N_2), прибавляют 24,5 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2Cl$, кипятят 3 часа, получают N-(γ-диметиламинопропил)-II, выход 87%, т. кип. 220°/0,5 *мм*, т. пл. 62—63° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 239° (из воды); оксим, т. пл. 168° (из сп.); йодметилат, т. пл. 232° (из абс. сп.). Аналогично получают другие II (указаны заместитель у азота, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C хлоргидрата, оксима и йодметилата): β-диметиламиноэтил, 76, 94—95 (из изопропилового эф.), 247 [из *изо*-C_3H_7OH (VII)], 157—158 (из VII), 244—245 (из CH_3OH); β-диметиламино-β-метилэтил, 92, 70 (из петр. эф.), 190 (из изопропилового эф.), 175—176 (из абс. сп.), 234—235 (из абс. сп.). В близких условиях из I и соответствующих III получены следующие IV (указаны заместитель у азота, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C кислого малеата, оксима и йодметилата в °C): $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, 84, 200—210/0,5, 150 (из VII), 145 (из CH_3OH), 225—226 (из CH_3OH); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 80, 200—220/0,4, 189 (из VII), 136 (из сп.), —; $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2$, 67, 185—205/0,5, 141 (из VII), 135—137 (из CH_3OH), 189 (из абс. сп.); $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2$ (вероятное строение), 75, 200—205/0,5, 93 (из VII), 164 (по Кофлеру), 189—190 (из абс. сп.). А. Травин

50345. Замыкание колец N-содержащих гетероциклов (обзор). Шрётер (Ringschluß N-haltiger Heterocyclen (Übersicht). Schröter H.-B.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 33—42 (нем.)

Краткий обзор интрамолекулярных р-ций, приводящих к образованию 5- и 6-членных азотсодержащих гетероциклов. Библ. 33 назв. Л. Щукина

50346. Замещение брома в α-бромкетонах на аминометильный радикал. Шарпантье-Мориз, Ривьер-Ларрамона, Чубар (Remplacement du brome dans les cétones α-bromées par le groupe aminométhyle. Charpentier-Morize Micheline, Rivière-Larramona Henriette, Tchoubar Bianca), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2313—2315 (франц.)

Взаимодействием Mg-производных 1-бромциклогексилфенилкетона, 1-брамциклогексилциклогексилкетона и 1-циклогексилциклогексилбромметилкетона с N-этоксиметилпиперидоном (I) получены соответственно: 1-пиперидинометилциклогексилфенилкетон, выход 63%, т. пл. 44°; хлоргидрат, т. пл. 182°; 1-пиперидинометилциклогексилциклогексилкетон, выход 55%, т. кип. 137°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 175°; 1-циклогексилциклогексил-β-пиперидиноэтилкетон, т. кип. 138—140°/0,05 *мм* (при перегонке частично превращается в соответствующий кетон этиленового ряда); хлоргидрат, т. пл. 232°. Таким образом показано, что Mg-производные указанных α-бромкетонов неактивны в условиях своего образования по отношению к карбонильным соединениям, из которых они образуются. Р-цию осуществляют при следующих условиях: 0,5 н. эфирный р-р α-бромкетона прибавляют к эквимолекулярному количеству Mg, причем для начала р-ции необходимо прибавить сразу 1/20 ч. р-ра и несколько капель CH_3J, после короткого нагревания вносят остальную часть эфирного р-ра с такой скоростью, чтобы поддерживать реакционную смесь в состоянии кипения. Полученный таким образом р-р прибавляют к 2 н. р-ру эквимолекулярного кол-ва I в эфире. А. Травин

50347. Пиролиз аминоэфиров кислот. Гласе, Берт (Pyrolyse d'aminoesters. Glacet Charles, Berthe Daniel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2310—2313 (франц.)

Пиролиз (ПЗ) $(R)_2N(CH_2)_5OCOCH_3$ (I R = CH_3) (Ia) при 410° приводит к разложению Ia на 92%, сопровождающемуся отщеплением CH_3COOCH_3. 97% продуктов разложения составляет N-метилпиперидин (II), 3% — $(R)_2N(CH_2)_3CH{=}CH_2$ (III R=CH_3) (IIIa). Сравнение показывает, что ацетат 1,1-диметилпиперидиния (IV) пиролизуется при 180° на 87% и дает II и IIIa практически в тех же соотношениях, что и Ia. Следовательно, разложение Ia проходит через стадию образования IV. При ПЗ I (R = C_2H_5) (Iб), производимом при 420°, разложению, сопровождающемуся отщеплением $CH_3COOC_2H_5$, подвергается 88% в-ва. 74% продуктов разложения составляет N-этилпиперидин (V), 26% — III (R = C_2H_5) (IIIб). ПЗ ацетата 1,1-диэтилпиперидиния (VI) при 180° приводит к разложению на 92%. Из продуктов разложения 86,5% составляет V и всего ~0,5% IIIб. Превращение Ia в IV и Iб в VI происходит при гораздо более высокой т-ре, чем циклизация галоидного производного соответствующего аминоспирта. При такой т-ре образование ненасыщ. соединения IIIa, б за счет отщепления CH_3COOH по р-ции ван Пельта-Вибаута может конкурировать с образованием четвертичной соли; последняя, будучи термически менее стойкой, претерпевает разложение. Ia, б получены действием $(CH_3CO)_2O$ на соответствующий аминоспирт с почти колич. выходом: Ia, т. кип. 95°/12,5 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4300, $d_4^{17,5}$ 0,904; Iб, т. кип. 113,6°/11 *мм*, $n^{17}D$ 1,4368, d_4^{17} 0,900. ПЗ проводился в трубке (диам. 11 *мм*, обогрев на длину 60 *см*) со стеклянной ватой, в атмосфере N_2; IIIб, т. кип. 64,5°/28 *мм*, $n^{16}D$ 1,4329, d_4^{16} 0,781; йодэтилат, т-ра мгновенного плавления 152,5°. IIIб гидрированием превращен в $(C_2H_5)_2NC_5H_{11}$, полученный также действием *н*-$C_5H_{11}Br$ на $(C_2H_5)_2NH$ с выходом 80%, т. кип. 61°/23 *мм*, $n^{17}D$ 1,4209, d_4^{17} 0,761, пикрат, т-ра мгновенного плавления 55,5°. Скорость разложения бромистого 1,1-диметилпиперидиния медленно изменяется с ростом т-ры; мгновенное разложение происходит при 403°. Г. Браз

50348. Реакция 3-бутилпиридина с метильными радикалами. Хардеггер, Никлес (Die Reaktion von 3-Butyl-pyridin mit Methylradikalen. Hardegger E., Nikles E.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2421—2427 (нем.)

В связи с синтезом фузариновой (5-бутилпиридинкарбоновой-2) к-ты исследовано замещение 3-бутилпиридина (I) при действии $CH_3\cdot$. Из-за низкого выхода и трудности выделения 2-метил-5-бутилпиридина (II) эта р-ция, как оказалось, не имеет препаративного значения. I синтезирован из β-пиколина по описанному методу (РЖХим, 1957, 54395), но вместо $NaNH_2$ применен KNH_2, так как в присутствии Fe^{3+} превращение K в KNH_2 происходит за несколько минут. Наряду с I при разгонке выделен 3-(гептил-4)-пиридин, т. кип. 120°/16 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 116—117° (из сп.). К 1,85 *кг* I в 9,5 *л* очищ. лед. CH_3COOH прибавлено за 3 часа при ~100° 10,8 *кг* 90%-ного сурика, после нагревания (3 часа, ~100°) смесь прилита к 25 *л* HCl, разб. в отношении 1 : 1, фильтрат упарен, подще-

кочен, отогнан с паром и выделенные из дистиллята основания (1,5 *кг*) разогнаны на колонке Подбельняка (~100 теоретич. тарелок). 45% **I**, т. кип. 82—83°/9 *мм*, возвратилось не измененным. Остальные фракции разделены при помощи ПК, из которых выделены чистые основания. Приведены т. кип. фракции в °С/*мм*, выделенный в виде ПК замещ. пиридин, его выход в %, т. пл. ПК и хлоргидрата в °С: 90—91/9, 3-бутил-2-метил-, 15, 128—130 (из сп.), 110—112 (из этилацетата; p*K* в 80%-ном $CH_3OCH_2CH_2OH$ 4,59); 90—91/9, 5-бутил-2-метил-, 5, 136—137 (из сп.), 109—110 (из ацетона; p*K* в 80%-ном $CH_3OCH_2CH_2OH$ 4,44); 98/9, 3-бутил-2,6-диметил-(III), ~1,2, 106—107 (из сп.), 103—105 (из ацетона), пикролонат, т. пл. 191—193° (разл.; из сп.); 98/9, 3-бутил-5-метил-(?), 0,3, 148—149 (из сп.), —; 100/9, 3-бутил-4-метил-(IV), ~5, 126—127 (т-ра кипения основания, выделенного из ПК, 103°/9 *мм*), —, пикролонат, т. пл. 169—170° (из сп.). Из фракции 107°/9 *мм* выделены два бутилдиметилпиридина (IV, V); ПК. т. пл. 119—120° (из CH_3OH) и 127—128° (из сп.) соответственно, пикролонаты **IV** и **V**, т. пл. 185—186° (из сп.) и 166—168° (из сп.). Для доказательства строения 3,13 *г* **IV** окислены $KMnO_4$ в 4-метилникотиновую к-ту, выход 1,2 *г*, т. пл. 200—208° (разл.; неочищ.), которая для идентификации декарбоксилирована нагреванием с Naturkupfer C в γ-пиколин; ПК, т. пл. 166—167° (из сп.). Из 727 *мг* **III** при кипячении (3,5 дня) с 1 *г* C_6H_5CHO и 1,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ получено 1,29 *г* маслянистого дистирильного производного, очищ. в виде ПК, т. пл. 187—189° (из $CH_3OCH_2CH_2OH$). **IV** и **V** при аналогичной обработке дали мостирильные производные; ПК, т. пл. 187—188° (из $CH_3OCH_2CH_2OH$ и из сп.) и 207—209° (из этилацетата) соответственно. Г. Браз

50349. **О некоторых производных 1,2,5,6-тетрагидропиридина и их местноанестезирующей активности.** Шабрие, Наже, Джудичелли, Жоанник (Sur quelques dérivés de la 1,2,5,6-tétrahydropyridine et leur activité anesthésique locale. Chabrier Pierre, Najer Henry, Giudicelli René, Joannic Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1365—1369 (франц.)

Синтезированы аналоги соединений, обладающих местноанестезирующим действием, содержащие в качестве аминного остатка 1,2,5,6-тетрагидропиридил-1 (в дальнейшем А) и исследованы их фармакологич. свойства. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,5 *г-атома* Na и 290 *мл* абс. спирта) прибавляют 0,5 моля 1,2,5,6-тетрагидропиридина (I), при охлаждении льдом приливают за 1 час 0,6 моля $ClCH_2CH_2OH$ и кипятят 7 час. Выход 1,2,5,6-тетрагидропиридиноэтанола (**II**) 66,1% т. кип. 80—81°/6 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 105—107° (из $CH_3COC_2H_5$ (III)-сп., 5 : 1, гигроскопичен). К 0,33 моля **II** в 200 *мл* безводн. C_6H_6 приливают за 25 мин. при т-ре ~0° 0,5 моля $SOCl_2$ в 100 *мл* безводн. C_6H_6, кипятят 2 часа и получают ХГ 1,2,5,6-тетрагидропиридиноэтилхлорида (IV основание), выход (неочищ.) 99%, т. пл. 216° (из *изо*-C_3H_7OH). **IV** нестоек и его выделяют из водн. р-ра ХГ непосредственно перед употреблением, для чего р-р подщелачивают, извлекают эфиром и эфир удаляют. К р-ру *изо*-C_3H_7ONa (из 0,1 *г-атома* Na и 200 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH) при 60—70° прибавляют 0,1 моля 4-$NH_2C_6H_4COOH$, приливают за 1 час при 65—70° 0,1 моля **IV** и нагревают еще 5 час. Выход 4-$NH_2C_6H_4COOCH_2CH_2A$ (**V**) 73% (неочищ.), т. пл. 84° (из 30%-ного сп.); ХГ, т. пл. 191° (из *изо*-C_3H_7OH). К нагретому до 60° р-ру 10 ммолей ХГ **V** в 15 *мл* воды прибавляют 10 ммолей $ClCOOC_2H_5$, перемешивают 4 часа, удаляют воду в вакууме над P_2O_5 и получают ХГ 4-$ROCONHC_6H_4COOCH_2CH_2A$ (**VI** $R = C_2H_5$), выход 57,1%, т. пл. 181° (из III-сп., 7 : 1). Аналогично синтезируют **VI** ($R = C_4H_9$), выход 65,8%, т. пл. 171° (из *изо*-C_3H_7OH). Действием **IV** на 4-NH_2-2-HOC_6H_3COOH в присутствии р-ра *изо*-C_3H_7ONa в условиях, подобных указанным при синтезе **V**, получают 4-NH_2-2-$HOC_6H_4COOCH_2CH_2A$ и неочищ. основание превращают в ХГ, выход 70,6% (неочищ.), т. пл. 232° (из абс. сп.). ХГ 4-$ROCONH$-2-$HOC_6H_3COOCH_2CH_2A$ (**VII** $R = C_2H_5$), выход 94,6%, т. пл. 212° (из абс. сп.); **VII** ($R = C_4H_9$), выход 62,8%, т. пл. 169° (из **III**). К р-ру 0,207 моля 4-$C_3H_7OC_6H_4COCH_3$ и 0,207 моля ХГ **I** в 100 *мл* абс. спирта прибавляют 10 *г* параформа, кипятят 3 часа, добавляют 6,7 *г* параформа, нагревают еще 1,5 часа и получают ХГ 4-$ROC_6H_4COCH_2CH_2A$ (**VIII** $R = C_3H_7$), выход 56%, т. пл. 175° (из III-сп.). Аналогично синтезированы **VIII** (указано значение R, выход в % и т. пл. в °С): C_2H_5, 45, 187 (из абс. сп.); C_4H_9, 58, 175 (из **III**); C_7H_{15}, 36, 173—174 (из **III**). К р-ру 55 ммолей 4-$C_2H_5OC_6H_4COCl$ в 25 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют по каплям 50 ммолей **II** в 25 *мл* безводн. C_6H_6, нагревают 2 часа и отделяют ХГ 4-$C_2H_5OC_6H_4COOCH_2CH_2A$, выход колич., т. пл. 155° (из **III**). 0,03 моля хлорацетил-2,6-ксилидина и 0,09 моля **I** кипятят 6 час. в 30 *мл* безводн. C_6H_6 и получают 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3NHCOCH_2A$, выход 97% (неочищ.), т. пл. 109° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]; ХГ, т. пл. 174° (из **III**). К 0,02 моля *n*-$HOC_6H_4NHCOOC_7H_{15}$ в р-ре C_2H_5ONa (из 0,02 *г-атома* Na и 80 *мл* абс. спирта) прибавляют 22 ммоля **IV**, кипятят 2 часа и получают *n*-$ACH_2CH_2OC_6H_4NHCOOC_7H_{15}$, выход 69,5%, т. пл. 61—62° (из 55%-ного сп.); ХГ, т. пл. 134° (из **III**). Полученные соединения по местноанестезирующей активности и токсичности в большинстве случаев близки к своим прототипам. ХГ **V** по некоторым свойствам сходен с новокаином, но отличается от последнего в частности тем, что оказывает на артериальное давление никотиноподобное действие. Г. Браз

50350. **Третичные амины некоторых гетероциклов как возможные гипотенсивные средства.** Никитская Е. С., Усовская В. С., Рубцов М. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 161—166

Реакцией дихлорангидрида (I) дипиколиновой к-ты (II) или хлорангидрида 6-метилпиколиновой к-ты (III к-та) с эфирным р-ром соответствующего амина (8 час., ~20°) синтезированы (в скобках всюду указаны выход в % и т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): *бис*-диметил-[32, 144—146 (из эф.)] и *бис*-диэтил-(IV) [85, 74,5—76,5 (из петр. эф.)]-амиды II, а также *бис*-N-R-амиды **II**, где $R = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (72, 223—225/0,6); $R = CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ (70, 225—227/0,35; дийодметилат, т. пл. 125°) и $R = CH_2C_6H_5$ (**V**) [53, 179—181 (из сп.)], и N-R-амиды **III**, где $R = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (64, 144—152/0,5) и $R = CH_2C_6H_5$ (**VI**) [43, 96—98 (из сп.)]. Нагреванием (3 часа, 60°) **I** и α-аминопиридина (**VII**) в C_6H_6 или этилового эфира **III** и **VII** без р-рителя [40 час., 180° (т-ра бани)] синтезированы *бис*-(пиридил-2)-амид **II** (**VIII**) (56, 225—226) и (пиридил-2)-амид **III** (**IX**) (47, 153/0,35). **VI** получен также с 54%-ным выходом кипячением 48 час. смеси этилового эфира **III** и $C_6H_5CH_2NH_2$. **IV** — **VI**, **VIII** и **IX** восстановлены $LiAlH_4$ в эфире (РЖХим, 1955, 21232) в 2-R-6-R′-пиридины, где $R = R' = CH_2N(C_2H_5)_2$ (65,100—102/0,35); $R = R' = (CH_2NHCH_2C_6H_5$ (10,207/0,5); $R = CH_3$, $R' = CH_2NHCH_2C_6H_5$ (23,119/0,1); $R = R' = CH_2NH$ (α-C_5H_4N) (7, 147—149) и $R = CH_3$, $R' = CH_2NH$ (α-C_5H_4N) (35, —). **IV** гидрирован над Pt (из PtO_2) в спирте, содержащем HCl, в *бис*-(диэтиламид)-дипипеколиновой к-ты (84, 175—177/0,3), восстановленный $LiAlH_4$ в *бис*-(диэтиламинометил)-пиперидин (73, 105/0,5), метилированный смесью CH_2O и HCOOH в N-метилпроизводное (74, 84—86/0,2). Из этилового эфира 6-метилпипеколиновой к-ты (X) и $C_6H_5CH_2NH_2$ получен бензиламид **X** (65, 164—166/0,35), восстанов-

ленный в 2-метил-6-бензиламинометилпиперидин (73, 121—122/0,1); N-метилпроизводное, т. кип. 128—130°/0,25 *мм*. Диэтиламиноэтиламид 1,6-диметилпипеколиновой к-ты, т. кип. 165—167°/6 *мм*, восстановлен в 1,6-диметил-2- (диэтиламиноэтиламинометил)- пиперидин (74, 125—127/5), обладающий высокой ганглиоблокирующей активностью. Л. Щукина

50351. Новый способ получения гидразида изоникотиновой кислоты. Томасен (A new procedure for the preparation of isonicotinic acid hydrazide. Thomasen H. B.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1787—1788 (англ.)

Описан способ дегидратации гидразониевой соли изоникотиновой к-ты (I к-та) путем азеотропной дистилляции. Смесь 30 *г* I, 27 *мл* 60%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (II) и 60 *мл* *н*-$C_5H_{11}OH$ (III) подвергают дистилляции; после отгонки III и разб. р-ра II прибавляют 40 *мл* III, продолжают отгонку до прекращения отделения воды в дистилляте, кипятят 3 часа, отгоняют образовавшуюся воду, кипятят еще 3,5 часа и при 0° получают гидразид I (IV), выход 24 *г*, т. пл. 170—172°. Маточный р-р подкисляют HCl-к-той до pH 3,5; получают 4—5 *г* невошедшей в р-цию I. Общий выход IV с учетом регенерации I достигает 90%. Смесь 30 *г* I, 27 *мл* 60%-ного II и 100 *мл* ксилола (V) нагревают до 170°, отгоняют 2 часа V и II, при 150° отгоняют еще 4 часа, прибавляют 20 *мл* воды, фильтруют при 70—75° и при —3° получают 24—25 *г* IV. Из маточного р-ра, как указано выше, выделяют I. Кроме III и V, при азеотропной дистилляции применяют также гексиловый спирт, октиловый спирт, толуол и мезитилен. А. Травин

50352. Новый способ разделения 2- и 4-бензоилпиридинов. Стивенс, Самрелл, Хэм (Novel separation of 2- and 4-benzoylphyridine. Stevens John I., Sumrell Gene, Ham George E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1724—1725 (англ.)

Получаемую при окислении 2-(I) и 4-(II)-бензилпиридинов трудно разделяемую смесь 2-(III) и 4-(IV)-бензоилпиридинов можно разделить, используя их различную растворимость в разб. HCl. 254 *г* смеси I и II (получаемой бензилированием C_5H_5N в присутствии $CuCl_2$ (см. Crook K. E., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 416)) в 0,5 *л* C_6H_6 и 348 *г* $KMnO_4$ в 1740 *мл* воды кипятят 18 час., приливают по каплям 30 *мл* конц. H_2SO_4, бензольный слой дважды промывают 0,1 *л* 0,75 н. HCl, затем 4 раза извлекают порциями по 350 *мл* той же к-ты III, выход 100 *г*, т. кип. 177—179°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,6070, пикрат, т. пл. 127—128°; кислые р-ры извлекают C_6H_6, подщелачивают и получают IV, выход 95 *г*, т. пл. 71—73° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). Л. Щукина

50353. Некоторые 2,2-диэтил-3-оксоглутаримиды. Каннон, Джонс (Some 2,2-diethyl-3-oxoglutarimides. Cannon W. N., Jones R. G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1722—1723 (англ.)

Для фармакологич. испытаний синтезированы 2,2-диэтил-3-оксоглутаримид (I) и 4-хлор-I (II). Конденсацией $(COOC_2H_5)_2$ с $CH_3COC(C_2H_5)_2COOC_2H_5$ в присутствии измельченного Na в толуоле при 50° получают $C_2H_5OOCC(C_2H_5)_2COCH_2COCOOC_2H_5$ (III), выход 71%, т. кип. 180—182°/14 *мм*, 172°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4675. При обработке III избытком 15%-ного спирт. NH_3 с последующим нагреванием (60°, 1,5 часа) образуется $C_2H_5OOCC(C_2H_5)_2COCH{=}C(NH_2)COOC_2H_5$, выход 59%, т. кип. 180—185°/14 *мм*, 177/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4775. Последний нагреванием с 1 *экв* CH_3ONa в CH_3OH превращают в метиловый эфир 2,4-диоксо-3,3-диэтил-1,2,3,4-тетрагидропиридинкарбоновой-6 к-ты (IV, V к-та), выход низкий, т. пл. 79—80° (из воды). Около 5 *г* IV растворяют в 50 *мл* жидкого NH_3, дают NH_3 испариться и получают амид V (Va), т. пл. 119—119,5° (из воды). К р-ру NaOCl (из 3,1 *г* Cl_2, 14 *г* NaOH, 14 *мл* воды и 25 *г* льда) прибавляют 45 *г* льда и 40 ммолей Va, нагревают 30 мин. при ~100° и добавляют конц. HCl до pH 7,1; выход 2-амино-3-хлор-5,5-диэтил-4,6-диоксо-1,4,5,6-тетрагидропиридина (VI) 52% (неочищ.), т. пл. 290° (разл.; из сп.). 50 ммолей VI кипятят 24 часа с 50 *мл* конц. HCl и выделяют из фильтрата II, выход 95%, т. пл. 188° (после возгонки при 225°/1 *мм*). К 0,25 моля IV в 200 *мл* спирта прибавляют 0,275 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, кипятят 1 час и получают гидразид V (Vб), выход 52,5%, т. пл. 162—163° (из сп.). 50 ммолей Vб растворяют в 75 *мл* воды и 8 *мл* 6 н. HCl, приливают 100 *мл* эфира, при т-ре < 10° прибавляют 3,8 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды и перемешивают еще 10 мин. Эфирный слой отделяют, смешивают со 100 *мл* спирта, отгоняют эфир, оставшийся р-р нагревают 1 час, упаривают в вакууме, остаток кипятят 1 час с 20 *мл* конц. HCl и 10 *мл* лед. CH_3COOH и затем нагревают при ~100° 12 час. Р-р упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 100 *мл* теплой воды и отделяют 1,9 *г* I, т. пл. 225—227°. Из упаренного фильтрата выделяют 3,6 *г* в-ва с т. пл. 135—145° (разл.), содержащего Cl-, которое кипятят 6 час. с HCl (к-та) и выделяют дополнительное кол-во I. При испытании на крысах лишь Va проявил слабое снотворное и противосудорожное действие. I, II, IV, Vб и VI оказались неактивными. Г. Брав

50354. 1-окиси сульфапиридинов. Чилдресс, Скуди (Sulfapyridine-1-oxides. Childress Scott J., Scudi John V.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 67—69 (англ.)

N^4-ацетилсульфапиридин (I) окисляется H_2O_2 в смесь 1-окиси I (II) и N^4-ацетил-N′-оксисульфапиридина (III), строение которых доказано кислотным гидролизом в 1-окись 2-аминопиридина и 2-гидроксиламинопиридин соответственно. N^4-ацетил-3′-4′-, -5′- и -6′-метилсульфапиридины, N^4-ацетил-6′-этил-(IV) и -4′,6′-диметил-(V)-сульфапиридины и 2-*п*-толуолсульфониламидопиридин окисляются в этих условиях в аналогичные 1-окиси (VIa — ж) и N′-оксипроизводные (VIIa — ж); VIIa не выделен из реакционной смеси, хотя качеств. проба показывает его наличие. II гидролизован в сульфапиридин, т. пл. 188,5—189,5°; VIa—е в основания (VIIIa — е). 485 *г* 2-этилпиридина и 183 *г* NH_2Na в 485 *г* *п*-цимола нагревают 5 час. при 150°, приливают воду, органич. слой перегоняют и получают 2-амино-6-этилпиридин (IX), выход 272 *г*, т. кип. 217—219°; пикрат, т. пл. 198—200°. Из хлорангидрида ацетилсульфаниловой к-ты и IX или 2-амино-4,6-диметилпиридина синтезируют IV, т. пл. 155—157°, и V, т. пл. 225—228° (из сп.). К 520 *г* I в 2,9 *л* 90%-ной HCOOH приливают 175 *мл* 30%-ной H_2O_2, через 3 часа добавляют 175 *мл* H_2O_2, оставляют на 12 час., отгоняют р-ритель, остаток кристаллизуют из 1 *л* 10%-ной CH_3COOH, продукт размешивают 1 час с р-ром 70 *г* $NaHCO_3$ в 1,5 *л* воды, отделяют III, выход 285 *г*, т. пл. 178° (разл., из сп.), фильтрат подкисляют и получают II, выход 170 *г*, т. пл. 220—221° (из сп.). Аналогично

VI а—д R=CH_3CONH, R′=R″=H; а R‴=3-CH_3; б R‴=4-CH_3, R‴-5-CH_3, г R‴ = 6-CH_3, д R‴ = 6-C_2H_5; VIe R = CH_3CONH; R′=H, R″= CH_3, R‴=4-CH_3; VI ж R = CH_3, R′=R″=R‴=H; VIII а—е R=NH_2, R′, R″, R‴ см. VI а—е; VII а—ж R′ = OH R, R″, R‴ см. VI а—ж

R″, N→O, N(R′)SO_2, R‴

получают VIж, т. пл. 145,5—146,5°, и VIIж, т. пл. 159° (разл.). Взвесь 30 *г* IV в 90 *мл* CH_3COOH и 30 *г* 40%-ной надуксусной к-ты оставляют на 24 часа при 20°, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 0,4 *л* воды, подщелачивают $NaHCO_3$ и на следующий день разделяют (см. выше) VIд, т. пл. 233—234°, и VIIд,

т. пл. 160° (разл.). Аналогично, но с подогреванием, получают (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °С): VIа, 234—236; VIб, 218—220; **VIIб**, 176; **VIв**, 248—250; VIIв, 190; VIг, 251—252; **VIIг**, 172; **VIе**, 234—236; VIIе, 181. Нагревают 1 час **VIа — е** с 2 н. NaOH и выделяют **VIIIа**, 196—198; **VIIIб**, 201,5—203; **VIIIв**, 209,5—211; **VIIIг**, 208—209,5; **VIIIд**, 153—155; **VIIIе**, 221,5—222,5. Все VII плавятся с разложением; т-ра плавления II, VIа — ж и **VIIIа — е** исправлена.

Л. Щукина

50355. **О некоторых новых эфирах и амидах 3,4,5-триметоксибензойной кислоты с предполагаемым резерпиноподобным действием. Ди-Пако, Тауро** (Su alcuni nuovi esteri ed amidi dell'acido 3,4,5-trimetossibenzoico a presunta azione reserpino-simile. Di Paco G., Tauro C. S.), Farmaco Ed. scient., 1958, 13, № 1, 64—74 (итал.; рез. англ.)

Нагреванием 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (I) с $R(CH_2)_3Cl$ в присутствии Na_2CO_3 или хлорангидрида I (II) с $R(CH_2)_3OH$ (140°, 4 часа) синтезированы с целью биологич. испытаний эфиры **I** 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2COO(CH_2)_3R$, [указаны R, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С хлоргидрата (ХГ) и пикрата (ПК)]: N-пирролидил, 213—214/12, 153 (из сп.), 139 (из сп.); N-пиперидил, 248—255/18, 167—168, 113—115; N-морфолинил, 245—255/15, 173—175, 125. Кроме того, конденсацией II с соответствующими $R(CH_2)_3NH_2$ (1 час, 150°) синтезированы амиды I 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CONH(CH_2)_3R$ (указаны R и т. пл. в °С амидов и их ХГ и ПК): N-пирролидил, 92, 186, 154; N-пиперидил, 81, 118, 132; N-морфолинил, 130, 74, 127; $N(C_2H_5)_2$, 65, 117, 110. Все полученные в-ва кристаллизованы из спирта.

Д. Витковский

50356. **Исследования в ряду хинуклидина. Сообщение 5. 2-Дегидрохинуклидин и некоторые производные, замещенные в положении 3. Гроб, Кайзер, Ренк** (2-Dehydro-chinuclidin und einige 3-Substitutionsprodukte. Untersuchungen in der Chinuclidinreihe. 5. Mitteilung. Grob C. A., Kaiser A., Renk E.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2170—2185 (нем.; рез. англ.)

Дегидратацией 3-оксихинуклидинов (I) синтезированы 2-дегидрохинуклидины (**II**). Гидрированием **II** получены соответствующие хинуклидины (**III**). 0,123 моля хинуклидона-3 (**IV**), хлоргидрата (ХГ), полученного по видоизмененной прописи (см. сообщение 4, РЖХим, 1955, 43018) с выходом 53—60%, растворяют в 125 *мл* 1 н. NaOH, гидрируют над скелетным Ni W-7 (начальное давление 120 *ат*, 20°, 5 час.) и получают I (R = H) (**Ia**), выход 91%, т. пл. 225—227° (из ацетона; т-ра плавления здесь и далее определена в блоке Кофлера; испр.), пикрат, т. пл. 214° (из сп.). 70,8 ммоля **Ia** кипятят 3 часа с 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают ацетильное производное **Ia**, выход 80%, т. кип. 113—115°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4675, йодметилат (ИМ), т. пл. 165—166° (из сп.-ацетона). Р-ры 0,157 моля **Ia** и 0,316 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в $CHCl_3$ сливают при 0°, оставляют на 36 час. при 22°, кипятят 18 час. и получают ХГ толуолсульфонильного производного **Ia** (**V**), выход на прореагировавший **Ia** 75%, т. пл. 202° (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH, затем из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,415 *г-атома* Na и 150 *мл* абс. спирта) за 10 мин. при нагревании приливают (~0°) насыщ. р-р 83 ммолей V в абс. спирте, кипятят 14 час. и выделяют из р-ра II (R = H) (**IIa**), выход 68%, т. кип. 70—75°/40 *мм*, т. пл. 220—223° (из ацетона после возгонки при 100—120°/12 *мм*) очень гигроскопичен. ХГ IIa, т. пл. > 300° (из *изо*-C_3H_7OH), **ИМ**, т. пл. > 300° (из CH_3OH), перхлорат (ПХ), т. пл. > 300° (из сп.), пикрат, т. пл. 262—265° [250—252° (не испр.) при плавлении в капилляре] (разл., из сп.), оксалат, т. пл. 141—142° (из абс. сп.). 9,5 ммолей ПХ **IIa** гидрируют в 20 *мл* CH_3OH над 0,1 *г* 10%-ного Pd/C и получают III (R = H) (**IIIa**) в виде ПХ, т. пл. > 300°, пикрат, т. пл. 271—273° (в капилляре, не испр., из сп.). 200 *мг* ХГ **IIa** нагревают в трубке (160°, 24 часа) с 5 *мл* 66%-ной HBr; получают **III** (R = Br) (**IIIб**), бромгидрат, выход 82%, т. пл. 231—233° (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH). Для доказательства строения 375 *мг* последнего смешивают с р-ром CH_3ONa (из 35 *мг* Na и 10 *мл* абс. CH_3OH), гидрируют над скелетным Ni из 0,5 *г* сплава Ni-Al (100 *ат*, 60°, 10 час.) и выделяют **IIIa** в виде пикрата, выход 89%, т. пл. 270° (в капилляре, не испр.). 38,3 ммоля **Ia** понемногу прибавляют (~0°) к 30 *мл* $SOCl_2$, кипятят 26 час. и выделяют **III** (R = Cl) (**IIIв**) в виде ХГ, выход 5,6 *г* (неочищ.), т. пл. 215—217° (из *изо*-C_3H_7OH), и ХГ IIa. Восстановительным дегалоидированием аналогично **IIIб**, но над скелетным Ni W-7, **IIIв** превращают в **IIIa**. **IV**, выделенный из 65 ммолей ХГ, и 70 ммолей *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ кипятят 24 часа в 100 *мл* спирта и получают *n*-толилсульфонилгидразон **IV** (**VI**), выход 78%, т. пл. 200—201° (разл.; из CH_3OH), ХГ, т. пл. 233—235° (разл.; из воды). При нагревании (175°, 30 мин.) 41 ммоля **VI** с р-ром $NaOCH_2CH_2OH$ (из 0,161 *г-атома* Na и 80 *мл* абс. этиленгликоля) и последующей отгонке с паром из дистиллята выделены **IIa** и **IIIa** в виде смеси ХГ. Судя по кол-ву H_2, поглотившегося при гидрировании над Pt в лед. CH_3COOH, смесь содержит 52% **IIa**. Образование **IIIa** объясняется тем, что **VI** частично расщепился и дал гидразон **IV**, который затем восстановился по р-ции Кижнера. 0,128 моля **II** (R = $COOCH_3$) (**IIб**) прибавляют в виде ХГ к 300 *мл* конц. NH_4OH и через 15 час. выделяют **II** (R = $CONH_2$) (**IIв**), выход 92%, т. пл. 160—161° (из ацетона); ХГ, т. пл. 248—250° (из сп. + вода), пикрат, т. пл. 198—199° (из сп. + вода), ПХ, т. пл. 218° (разл.; из ацетона-сп.), мето-ПХ, т. пл. 220—222° (разл.; из ацетона). 200 *мг* **IIв** гидрируют в 5 *мл* CH_3OH над скелетным Ni W-7 и получают **III** (R = $CONH_2$) (**IIIг**) в виде ХГ, т. пл. 204—212° (из сп.). 3,3 *г* ХГ **III** (R = COOH) кипятят 2,5 часа с 33 *мл* $SOCl_2$, упаривают, остаток растворяют в 20 *мл* абс. $CHCl_3$ и при охлаждении пропускают безводн. NH_3; выход ХГ **IIIг** 81%, т. пл. **IIIг** 196—199° (из $CH_3COC_2H_5$). К 39 ммоля **IIв** в 35 *мл* абс. $CHCl_3$ и 50 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют 0,1 моля P_2O_5 и 40 *г* песка, кипятят 15 час. и получают **II** (R = CN) (**IIг**), выход 63%, т. кип. 73—75°/11 *мм*, т. пл. 41° (из C_5H_{12}), пикрат, т. пл. 195° (разл.; из ацетона-эф.), ХГ, т. пл. 225—226° (разл.; из сп.-эф.), ПХ, т. пл. 180° (разл.; из ацетона-эф.), мето-ПХ, т. пл. 212—214° (разл.; из сп.). Гидролиз **IIг** холодной конц.

I R'=OH
III R'=H
II

HCl с последующей этерификацией 30%-ным р-ром HCl в CH_3OH приводит к ХГ **IIб**, выход 45%. Аналогично **IIг** из **IIIг** синтезируют **III** (R = CN), т. пл. ХГ 212—213° (из сп.). 0,1 моля **I** (R = CN) (**Iб**) кипятят 2 часа с 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* CH_3COCl; выход ацетильного производного **Iб** 61%, т. кип. 96—99°/0,05 *мм*, $n^{26}D$ 1,4848. ИМ последнего, т. пл. 245—248° (разл.; не очищ.), при трехкратной кристаллизации из спирта + + эфир почти нацело превратился в ИМ **IV**. 20 ммолей **I** (R = C≡CH) (**Iв**) в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* воды кипятят 5 час. в присутствии 4 *г* катионита дауекс, обработанного HgO, и получают **I** (R = $COCH_3$) (**Iг**), выход 83%, т. пл. 104—105° (из ацетона), **ИМ**, т. пл. 180—182° (из CH_3OH-эф.). Дегидратировать **Iв** и **Iг** не удалось. Не удались также попытки превратить **Iв** в **II** (R = $COCH_3$) по р-ции Рупе. 5,6 ммоля **Iв** кипятят 24 часа с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и полученное ацетильное производное **Iв** выделяют в виде ХГ, выход

66% (неочищ.), кристаллизуется при обработке ацетоном, т. пл. 234—240° (неочищ.), пикрат, т. пл. 181—183° (разл.; из сп.), ИМ, т. пл. 275—277° (разл.; из абс. сп.). Р-р 26 ммолей IIб в 75 *мл* абс. эфира приливают в токе N_2 при т-ре ~ 0° к р-ру CH_3MgJ (из 65 ммолей CH_3J), перемешивают 12 час. при т-ре ~20° и 3 часа при кипячении и получают II [R = $(CH_3)_2COH$] (**IIд**), выход 73%, т. пл. 132—133° (из ацетона), 1 *г* **IIд** гидрированием в 10 *мл* CH_3OH над скелетным Ni W-7 (из 1 *г* сплава) превращают в III [R = $(CH_3)_2COH$], т. пл. 110° (из ацетона). При р-ции IIб с *изо*-C_3H_7MgBr вместо ожидаемого из-за пространственных затруднений II [R = $COCH(CH_3)_2$] образовался 2-изопропил-3-карбометоксихинуклидин (**VII**, к-та **VIII**), т. кип. 123—125°/11*мм*; $n^{23}D$ 1,4701. **VII** мутнеет при стоянии; пикрат, т. пл. 188—190° (из CH_3OH), ХГ, т. пл. 198—199° (из CH_3OH), ПХ, т. пл. 175—177° (разл.; из сп.-эф.), ИМ, т. пл. 190—191° (разл.; из сп.-эф.). 0,5 *г* **VII** гидролизуют кипячением (48 час.) с 15 *мл* 20%-ной HCl и получают ХГ **VIII**, т. пл. 308—309° (из сп.), пикрат, т. пл. 243—246° (из сп. + вода). К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,765 моля C_6H_5Br) приливают за 1 час при т-ре ~ 0° р-р 0,25 моля **IV** в 150 *мл* абс. эфира, перемешивают 14 час. при 25° и 5 час. при кипячении и получают I (R = C_6H_5) (**Iд**), выход 81%, т. пл. 166—168° (из абс. сп.-петр. эф. после возгонки при 165—175°/11 *мм*), ИМ, т. пл. 230—231° (из абс. сп.). 10 *г* **Iд** прибавляют при т-ре ~0° к 150 *мл* $SOCl_2$, кипятят 15 час. и выделяют II (R = C_6H_5) (**IIе**), выход 95%, т. кип. 150—153°/11 *мм*, $n^{24}D$ 1,4989, т. пл. 55—57° (из ацетона-C_5H_{12}), пикрат, т. пл. 159—160° (из сп.), ИМ масло, ПХ, т. пл. 163—168° (из ацетона-сп.), мето-ПХ, т. пл. 169—170° (из ацетона-сп.). 2 *г* ПХ **IIе** гидрируют в 35 *мл* CH_3OH над 10%-ным Pd/C при т-ре ~20° и обычном давлении и получают ПХ III (R = C_6H_5), т. пл. 152° (из абс. сп.), пикрат, т. пл. 143—145° (из сп.-эф.). К р-ру *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ [из 0,45 *г-атома* Li и 0,2 моля *n*-$BrC_6H_4N(CH_3)_2$ в 100 *мл* абс. эфира] прибавляют за 45 мин. при т-ре ~0° 0,07 моля **IV** в 100 *мл* эфира и перемешивают 10 час. при 22° и 6 час. при кипячении. Выход I [R = *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$] (**Iе**) 12,5 *г* (неочищ.), т. пл. 75—80° (из бзл.; содержит 0,5 моля C_6H_6; затвердевает и плавится повторно при 127—128°), пикрат, т. пл. 149—150° (из ацетона-эф.; плавление сопровождается отщеплением воды, после чего в-во затвердевает и вновь плавится при 201—204°). Попытки получения минер. или четвертичных солей **Iе** приводят к отщеплению воды и образованию солей II [R = *n*-$(CH_3)_2NC_6H_6$] (**IIж**). Так, при действии CH_3J на **Iе** образуется ИМ **IIж**, т. пл. 235—237° (разл.; из CH_3OH-эф.). 6 *г* **Iе** нагревают с 100 *мг* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (200°/11 *мм*, 30 мин.) и получают **IIж**, выход 98%, т. кип. 120—122°/0,05 *мм*, т. пл. 76—78° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 205—206° (из ацетона), ПХ, т. пл. 234—236° (из ацетона), ПХ мето-ПХ **IIж**, т. пл. 245—248° (разл.; из абс. сп.). 5 ммоля ПХ **IIж** гидрируют в 60 *мл* лед. CH_3COOH над Pt (из 150 *мг* PtO_2) и выделяют III [R = $(CH_3)_2NC_6H_4$], выход 94%, т. пл. 65—67° (из C_5H_{12} после очистки молекулярной перегонкой при 100—102° (т-ра бани)/0,01 *мм*). К р-ру *n*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ (из 0,45 моля *n*-$BrC_6H_4OCH_3$) приливают за 30 мин. при т-ре ~ 0° эфирный р-р 0,15 моля **IV**, перемешивают 10 час. при 20°, кипятят 6 час. и получают I (R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) (**Iж**), выход 28% (неочищ.), т. пл. 160—161° (из сп.-ацетона). Из маточного р-ра после кристаллизации **Iж** путем разгонки выделяют II (R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) (**IIз**), выход 31%, т. кип. 100—102°/0,05 *мм*, т. пл. 45—55° (из CH_3OH + вода), после сушки при 40°/0,01 *мм* повышается до 63—67°, пикрат, т. пл. 195—197° (из ацетона-сп.), ИМ, т. пл. 184—188° (разл.; из сп.-эф.), ПХ, т. пл. 161° (разл., из сп.-эф.), мето-ПХ, т. пл. 163—165° (разл.; из сп.-эф.). 0,64 *г* ПХ **IIз** гидрируют при т-ре ~20° и обычном давлении в 20 *мл* CH_3OH над 150 *мг* 10%-ного Pd/C и получают III (R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) (**IIIд**) в виде ПХ, т. пл. 127—129° (из сп.-эф.). 1 *г* **IIз**, 3 *г* ХГ C_5H_5N и 1,5 *г* бромгидрата C_5H_5N нагревают 1 час при 190°, обрабатывают 4 н. NaOH и выделяют из щел. р-ра 160 *мг* II (R = *n*-HOC_6H_4) (**IIи**), т. пл. 230—231° (разл.; из CH_3OH после возгонки при 147—160° (т-ра бани)/0,05 *мм*), ИМ, т. пл. 205—207° (из CH_3OH-эф.), мето-ПХ, т. пл. 180° (разл.; из ацетона-эф.). 1 *г* **IIIд** кипятят 6 час. с 20 *мл* 48%-ной HBr. Выход III (R = *n*-HOC_6H_4) (**IIIе**) 79% (неочищ.), т. пл. 201—202° (из сп.). **IIIе** получают также гидрированием **IIи**. 10,8 ммоля **IIе** растворяют при охлаждении в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,425), выдерживают 18 час. при 23° и при 0° декантируют р-р с выделившегося 2-нитро-3-*n*-нитрофенилдегидрохинуклидина (**VIII**), т. пл. 201—202° (из ацетона после возгонки при 120° (т-ра бани)/0,05 *мм*). Из отдекантированного реакционного р-ра выделяют дополнительное кол-во **VIII**, общий выход 36%, и 2-нитро-**IIе** (**IX**), выход 18%, т. кип. 160—170° (т-ра бани)/11 *мм*, т. пл. 66—67° (из ацетона-эф.). Из р-ра **VIII** в конц. HCl упариванием можно выделить кристаллич. осадок с т. пл. 240—267°, который снова переходит в **VIII** при кристаллизации из CH_3OH. **VIII** при кипячении с CH_3J не дает ИМ. Не удалось получить солей и из **IX**.

Г. Браз

50357. 4-замещенные производные хинолизидина. I. Каталитическое гидрирование δ-(2-пиридил)-α-кетовалериановой кислоты. Эрнест, Питьга (4-Substituierte Derivate des Chinolicidins. I. Die katalytische Hydrierung der δ-(2-Pyridyl)-α-Ketovaleriansäure. Ernest I., Pitha J.), Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 1, 125—129 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 7975.

50358. Реакция соединений Рейссерта и родственных 1-ацил-1,2-дигидрохинолинов. Коллинс, Хеншалл (The reaction of reissert compounds and related 1-acyl-1,2-dihydroquinoline derivatives. Collins R. F., Henshall T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 159—161

УФ-спектры соединений (I R = CN) (**Iа**) и (II R = CN) (**IIа**) (приведены кривые) совершенно различны, что подкрепляет выдвигавшийся ранее (Boekelheide V., Weinstock J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 660) аргумент в пользу наличия в соединении Рейссерта **Iа** C=C=связи в положении 3,4. Так как **IIа** и формально аналогичные соединения, как напр., $C_6H_5N(COC_6H_5)CH(C_6H_5)CN$, а также $C_6H_5(C_6H_5CO)N \cdot CH_2CN$ гидролизуются нормально, образуя C_6H_5COOH (**III**), тогда как **Iа** дает при гидролизе (ГЗ) C_6H_5CHO (**IV**), аномальное течение ГЗ **Iа**, по-видимому, связано с наличием 3,4-C=C-связи. Нормальный ГЗ I (R = H), I (R = $CONH_2$) (**Iб**) и 1-бензоил-3-ацетил-1,2-дигидрохинальдиновой к-ты (**V**) с образованием **III** показывает, что аномальное течение ГЗ **Iа** зависит также от наличия 2-CN-группы. Впрочем, установлено, что **Iб** и **V**, если их предварительно обработать полифосфорной к-той (**VI**) или $SOCl_2$, при ГЗ также дают **IV**. Попытки превратить **Iб** в I (R = COOH) (**Iв**) стандартными методами не удались и ожидаемый результат был достигнут лишь при селективном ГЗ NH_2CO-группы нагреванием **Iб** с кислой ионообменной смолой. Нагревание **Iв** с **VI** и последующий ГЗ ледяной водой привели к **IV**, выделенному в виде динитрофенилгидразона (ДНФГ) с выходом 74%. Аналогичным образом из **Iа** получен **IV** (в виде ДНФГ) с выходом 94%, из **Iб** с выходом 57%. При такой же обработке II (R = COOH) (**IIб**) не изменяется, **IIа** образует прозрачный р-р, из которого не удается выделить **IV**, II

(R = $CONH_2$) также не дает **IV**. Предварительная обработка **Iв** при помощи **VI**, $SOCl_2$, H_2SO_4 или $(CH_3CO)_2O$ скорее всего вызывает дегидратацию, вероятно, с образованием катиона (**VII**). Приведены кривые УФ-спектров **Iв** и **IIб**. 15 *г* **Iа** гидролизуют, как описано ранее (РЖХим, 1956, 71573), но после прибавления воды (600 *мл*) к сконцентрированному р-ру неочищ. **Iб** смесь выдерживают 24 часа при 0—5°; выход **Iб** 8,6 *г*, т. пл. 168—170° (из водн. сп.). 4,2 *г* **Iб** растворяют в 100 *мл* ацетона, содержащего 0,45 *мл* воды, прибавляют 14,5 *г* порошкообразного амберлита IR 120, кипятят 22 часа и выделяют из фильтрата **Iв**, выход 61%, т. пл. 163—164° (разл.). Для доказательства строения 0,3 *г* **Iв** гидрируют в спирте над Pt (из PtO_2) и получают 0,17 *г* **IIб**, т. пл. 186—188°. 1,4 *г* этилового эфира **V** в 20 *мл* CH_3OH обрабатывают р-ром $KHCO_3$ в 3 *мл* воды, кипятят 4 часа и выделяют 1 *г* **V**, т. пл. 197—198° (разл.; из водн. сп.).

Г. Браз

50359. **Некоторые реакции 2-нитрометилхинолина. I. Солеобразование и действие галоидов.** **Залукаев Л., Ванаг Э.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 483—486

2-нитрометилхинолин (**I**) дает пикрат, т. пл. 154—155° (из сп.), и реагирует с горячим спирт. р-ром KOH (10 мин.) или со спирт. р-ром NH_3 (5 час., 20°), образуя K-соль **I** и NH_4-соль **I**, т. пл. 136° (разл.; из сп.); при действии уксуснокислого р-ра Br_2 на р-р **I** в CH_3COOH, содержащий конц. H_2SO_4, получается 2-бромнитрометилхинолин (**II**), т. пл. 122—123° (из сп.), образующийся также при действии NH_3 на спирт. р-р 2-дибромнитрометилхинолина. Р-р Cl_2 в CH_3COOH хлорирует **I** при 20° в 2-хлорнитрометилхинолин (**III**), т. пл. 128—129° (из CH_3COOH), а при пропускании Cl_2 в р-р **I** в CH_3COOH образуется 2-дихлорнитрометилхинолин, выход 55%, т. пл. 70—72° (из сп.), превращающийся при нагревании с 10%-ным спирт. р-ром KOH в **III**. При нагревании **I** — **III** с C_6H_5COCl образуется не содержащее галоида в-во, т. пл. 154°; р-р Cl_2 в CH_3COOH превращает **II** в **III**.

Л. Щукина

50360. **Аминопроизводные нитрохалконов. II. Новый метод синтеза 3-аминохинолинов.** **Кромуэлл, Мерсер** (Amino derivatives of nitrochalcones. II. A new synthetic method for 3-aminoquinolines. **Cromwell Norman H., Mercer Gerald D.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6201—6203 (англ.)

Найдено, что α,β-ди-(RR'N)-β-(2-нитрофенил)-пропиофеноны (**I**) при каталитич. гидрировании превращаются в 3-(RR'N)-2-фенилхинолины (**II**). Для сравнения с биологич. свойствами **II**, из 4-хлор-2-фенилхинолина (**III**) синтезированы 4-(RR'N)-2-фенилхинолины (**IV**). При гидрировании β-(RR'N)-2-нитрохалконов (**V**) вместо ожидаемых **IV** образовался 4-окси-2-фенилхинолин (**VI**). Так как **IV** в таких условиях не гидролизуются, RR'N-группа, вероятно, замещается на HO-группу у промежуточно образующихся из **V** β-(RR'N)-2-аминохалконов. В отличие от **I** α,β-дипиперидино-β-(4-нитрофенил)-пропиофенон (**VII**) при каталитич. гидрировании превращается в α,β-дипиперидино-(4-аминофенил)-пропиофенон (**VIII**). Последний даже при осторожном нагревании отщепляет пиперидин (**IX**) и одновременно дает ближе не изученное полимерное в-во (**X**). Это наблюдение и относительная устойчивость не полимеризующегося в подобных условиях α-пиперидино-4-аминохалкона (**XI**) дают основание предполагать, что промежуточно образующиеся при синтезе **II** из **I** α,β-ди-(RR'N)-β-(2-аминофенил)-пропиофеноны отщепляют β-(RR'N)-группу одновременно с замыканием или после замыкания хинолинового цикла. 0,01 моля **I** суспендируют в 50—75 *мл* этилацетата и гидрируют над ~0,5 *г* скелетного Ni W-2 (КТ) (~20°, 3 *ат*, 3 часа). Выход **II** (RR'N = морфолино) (**IIа**) 97%, т. пл. 174—175° (из сп.); выход **II** (RR'N = пиперидино) (**IIб**) 80%, т. пл. 96—97° (из сп.); выход **II** (R = R' = CH_3) (**IIв**) 59%, т. пл. 95—97° (из сп.). При восстановлении **I** (RR'N = = морфолино) действием $SnCl_2$ и HCl (к-ты) выход **IIа** 35%. Для подтверждения строения **IIа** синтезирован другим методом: 0,02 моля 2-$NH_2C_6H_4CHO$ прибавляют к 0,02 моля хлоргидрата (ХГ) фенацилморфолина в 100 *мл* 75%-ного спирта, приливают 20 *мл* 30%-ного р-ра NaOH, через 2 дня упаривают до 50 *мл* и получают **IIа**, выход 45%. Нагреванием **III** в трубке с избытком соответствующего амина (216°, 12—14 час.) получены **IV** [указаны RR'N, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)]: морфолино (**IVа**), 93, 132—133; пиперидино (**IVб**), 83,5, 87—88 [не изменяется при взбалтывании с H_2 (3 *ат*, 2 часа) над КТ в присутствии **IX**]; $(CH_3)_2N$ (**IVв**), —, — [масло; ХГ, выход 82%, т. пл. 269—270° (из абс. сп.)]; метилциклогексиламино (**IVг**), 82,5, 133—134 (из петр. эф.-эф.); ХГ, т. пл. 184—185° (из абс. сп.); монопикрат, т. пл. 207—208°; $(C_2H_5)_2N$ (**IVд**), —, — (масло; ХГ, выход 75%, т. пл. 158—161°; монопикрат, т. пл. 177—180°). 0,1 моля **V** (R = R' = C_2H_5) гидрируют в 50 *мл* абс. спирта над 0,5 *г* КТ (3 *ат*, 2 часа); выход **VI** 74% (неочищ.), т. пл. 257—259° (из сп.). При гидрировании **V** (RR'N = метилциклогексиламино) в аналогичных условиях в спирте выход **VI** 81%, в этилацетате 88%. Гидрированием 0,02 моля 4-нитрохалкона в 50 *мл* этилацетата над 0,5 *г* КТ (3 *ат*, 5 час.) получен 4-аминохалкон (**XII**), выход 72%, т. пл. 151—152° (из сп.). 5 ммолей **VII** гидрируют в 50 *мл* этилацетата над 0,5 *г* КТ (3 *ат*, 5 час.), из фильтрата удаляют р-ритель в вакууме без нагревания и получают **VIII**, выход 99%, т. пл. 165—166°. При попытке перекристаллизовать **VIII** из спирта отщепляется **IX** и образуется **X**, т. пл. > 340°. При отгонке толуола из его смеси с **VIII** получен **X**; из дистиллята выделен **IX**, выход в виде ХГ 50%. При гидрировании 5 ммолей α-пиперидино-4-нитрохалкона, как указано для **VII**, получают **XI**, выход 72%, т. пл. 139—140° (из этилацетата). **XI** не изменяется при нагревании (3 часа) со спиртом в присутствии нескольких капель **IX**. Приведены положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и ε) и частоты в ИК-спектре 2-фенилхинолина, **IIа**, **б**, ХГ **IIв**, **III**, **IVа**, **б**, ХГ **IVв**, **IVг**, ХГ **IVд**, **XI** и **XII**. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 14410.

Г. Браз

50361. **Синтез 6-метоксихинолина.** **Ардашев Б. И., Минкин В. И.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1877—1878

К 22 *г* нагретого до 170° *n*-нитроанизола прибавляют за 60—90 мин. нагретую до ~100° смесь 26 *г* *n*-анизидина, 25 *мл* 90%-ной H_2SO_4 и 120 *г* глицерина, кипятят 4,5—5 час. и при 70—80° прибавляют 250 *мл* воды, промывают C_6H_6, подщелачивают 20%-ным NaOH, извлекают C_6H_6, упаривают, остаток растворяют в 300 *мл* эфира, обрабатывают фталевым ангидридом (25 *г* и 15 *г*), промывают 10—15%-ным NaOH и водой; из эфирного р-ра получают 6-метоксихинолин, выход 64%, т. кип. 127—130°/5 *мм*, 279—284°/760 *мм*.

А. Травин

50362. **Синтез тетрагидрохинолин-3-алкилкарбоновых кислот. II. Синтез 4-окси- и 4-хлор-3-хинолиналкилкарбоновых кислот.** **Стефанович, Челап** (Синтеза тетрахидрохинолин-3-алкилкарбонских киселина. II део. Синтеза 4-окси-односно 4-хлор-3-хинолиналкил-карбонских киселина. **Стефановић Ђорђе, Ћелап Миленко Б.**), Гласник Хем.

друштва, 1956, 21, № 4, 213—218 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Термическим декарбоксилированием описанных ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 3770) 2-карбокси-4-окси-3-хинолиналкилкарбоновых к-т (**Ia—e**) получены с хорошими выходами 4-окси-3-хинолиналкилкарбоновые к-ты (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °С): (**IIa**); 212; (**IIб**), 211; (**IIв**), 177; (**IIг**), 174—175;

I R = COOH, R′ = OH; II R = H, R′ = OH; III R = H, R′ = Cl; а $n = 3$, б $n = 4$, в $n = 5$, г $n = 6$, д $n = 7$, е $n = 2$

(**IIд**), 160—161, и (**IIe**), 234; **IIa—д** превращены нагреванием с $POCl_3$ в неизменяющиеся при гидрировании 4-хлорпроизводные (**IIIa**), 150; (**IIIб**), 147; (**IIIв**), 113—114; (**IIIг**), 125—127, и (**IIIд**) 143; **IIe** при действии $POCl_3$ не дает аналогичного хлорпроизводного. **IIa—г, е** кристаллизованы из воды, **IIд** и **IIIa—д** из разб. спирта. Д. Витковский

50363. Исследование N-гетероциклических азосоединений. Сообщение V. Реакции с диазометаном. Колонна, Ризалити (Ricerche sugli azocomposti N-eterociclici. Nota V. Reazione con diazometano. Colonna Martino, Risaliti Amerigo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 923—930 (итал.)

Избыток CH_2N_2 в эфире или смеси эфира с C_6H_6 медленно реагирует при 0—5° с 2- или 4-фенилазохинолинами или с 4-фенилазопиридином, образуя, как и в исследованных ранее случаях (см. сообщение IV, РЖХим, 1958, 7974), соответствующие гидразометиленовые соединения: 2-фенил- (I) [т. пл. 152—153° (из бзл.-лигр.)] и 4-фенил- (II) (т. пл. 163—164°) -гидразометиленхинолины или 4-фенилгидразометиленпиридин (III), т. пл. 158—160° (из бзл.-лигр.). 2-финилазопиридин в аналогичных условиях дает нестойкий, осмоляющийся при перекристаллизации продукт, т. пл. 138—154°. I и II гидролизуются кипящей 10%-ной H_2SO_4 в CH_2O, азобензол и 2- или 4-аминохинолины; при гидролизе III получен CH_2O. Предложен ионный механизм описанных реакций. Д. Витковский

50364. ω-Галоидметилпиридины, -хинолины и -изохинолины. Часть VII. α, β-Дихинолил-(2)-акриловая кислота. Хаммик, Джонстон, Морган (ω-Halogenomethyl-pyridines, -quinolines, and -isoquniolines. Part VII. αβ-di-2′-quinolylacrylic acid. Hammick D. Ll., Johnston E., Morgan E. D.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5073—5075 (англ.)

Взаимодействием этилового эфира хинолил-(2)-уксусной к-ты (I) с хинолил-(2)-альдегидом (II) синтезирован этиловый эфир *транс*-α, β-дихинолил-(2)-акриловой к-ты (III, к-та IV); омылением III получена IV, которая превращена в *транс*-1,2-дихинолил-(2′)-этилен (V). Конфигурация III, IV и V подтверждена УФ-спектрами. К 1 *г-атому* Li в 400 *мл* абс. эфира прибавляют при кипении 0,5 моля C_6H_5Br, после растворения Li вносят за 15 мин. 0,5 моля свежеперегнанного хинальдина (VI), кипятят 15 мин., к полученному р-ру хинальдиниллития прибавляют за 30 мин. 0,25 моля $(C_2H_5)_2CO_3$, размешивают 3 часа при ~20°, охлаждают до ~0°, подкисляют 3 н. HCl, эфирный слой промывают 3 н. HCl, объединенный водн. р-р нейтрализуют твердой содой и извлекают эфиром; при дробной перегонке получают I (фракция 128—135°/0,8 *мм*), выход 60% (на вошедший в р-цию VI); пикрат, т. пл. 148—150° (из спл.). Наряду с I получают VI (35,6 *г*; фракция 65—100°/0,7 *мм*) и 1,2-дигидро-2-метил-2-фенилхинолин (2,5 *г*; фракция 135—175°/0,8 *мм*), т. пл. 90—91°. Кипящий р-р 12 *г* дибром-VI в 100 *мл* спирта обрабатывают р-ром 17,2 *г* $AgNO_3$ в 20 *мл* воды, кипятят 10 мин., обрабатывают конц. HCl, фильтруют в горячем виде, отгоняют спирт с водяным паром и остаток нейтрализуют $CaCO_3$, получают II, выход 85%, т. пл. 70—71° (из петр. эф. с т. кип. 60—80°). Смесь 0,02 моля I, 0,02 моля II, 50 *мл* спирта и 2 *мл* пиперидина кипятят 12 час. и охлаждают до ~ 0°, получают III, выход 54%, т. пл. 143° (из сп.). К 3,54 *г* III в 60 *мл* спирта прибавляют р-р 6 *г* KOH в 60 *мл* воды, кипятят 20 мин., выливают в 500 *мл* воды и нейтрализуют разб. HCl до pH 7, получают IV, выход 75%, т. пл. 169° (разл.; из хлф.). Смесь 0,5 *г* IV, 5 *мл* свежеперегнанного хинолина и 0,1 *г* хромита Cu нагревают при 130° до прекращения выделения CO_2 (~ 20 мин.), к фильтрату прибавляют 20 *мл* спирта и разбавляют водой, получают V, выход 80%, т. пл. 188—190° (из бзл.-CH_3OH, 1 : 1). Часть VI см. РЖХим, 1958, 28793. А. Травин

50365. Синтезы в ряду акридина. Часть IV. 5-N-замещенные 2,4-дибром- и 2,4-дибром-7-метоксиакридины. Пател, Пател, Наргунд (Synthesis in acridine series. Part IV. 5-N-substituted 2 : 4-dibromo- and 2 : 4-dibromo-7-methoxyacridine. Patel G. S., Patel S. R., Nargund K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 477—478 (англ.)

Нагреванием хлорангидридов (**Ia, б**) 3′,5′-дибром- (**IIa**) или 3′,5′-дибром-4-метокси- (**IIб**)-дифениламинокарбоновых-2 к-т с соответствующим амином в присутствии $POCl_3$ синтезированы дихлоргидраты 5-(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-амино- (**IIIa**), 5-(δ-диметиламино-α-метилбутил)-амино-(**IIIб**), 5-(γ-пиперидинопропил)-амино- (**IIIв**) и 5-(γ-пиперидинопропил)-амино-7-метокси- (**IIIг**)-2,4-дибромакридинов. **IIa**, т. пл. 247—249° (из CH_3COOH), и **IIб**, т. пл. 205—207° (из CH_3COOH), получены конденсацией 3,5-диброманилина с *о*-ClC_6H_4COOH или 2-бром-5-метоксибензойной к-той в кипящем изоамиловом спирте в присутствии K_2CO_3 и порошка Cu. **Ia**, т. пл. 118—120° (из петр. эф.), и **Iб**, т. пл. 161—163° (из бзл.-петр. эф.), циклизуются при нагревании (1 час, 105—110°) с $POCl_3$ в 2,4-дибром- [т. пл. >300° (из CH_3COOH)] и 2,4-дибром-7-метокси- [т. пл. >300° (из CH_3COOH)]-акридоны. Р-р 0,01 моля **Ia, б** и 0,011 моля амина в C_6H_6 кипятят 30 мин., отгоняют C_6H_6, добавляют 25 *мл* $POCl_3$, нагревают 2 часа при 110°, отгоняют $POCl_3$, остаток растворяют в спирте, разбавляют ацетоном и получают [указаны в-во и т. пл. в °С (разл.)]: **IIIa**, 222—226; **IIIб**, 218—220; **IIIв**, 237—240, или **IIIг**, 250—252. Часть III см. РЖХим, 1958, 17952. Д. Витковский

50366. Синтез *бис*-азокрасителей конденсацией диазосоединений с солями N-арилхинальдиния. Пилюгин Г. Т., Шинкоренко С. В., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 796—797

При сочетании перхлората (ПХ) N-фенилхинальдиния с $C_6H_5N_2Cl$ в хинолине, CH_3COOH или водн. C_5H_5N при 0° и разбавлении реакционной смеси эфиром образуется ПХ *бис*-фенилазо-N-фенил-2-хинолилметана, т. пл. 234° (разл.; из сп.); из *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ в лед. CH_3COOH в аналогичных условиях получается *бис*-(*п*-нитрофенилазо)-N-фенил-2-хинолилметан, т. пл. 209—210° (из сп.). Оба красителя являются индикаторами и образуют окрашенные комплексы с металлами. Л. Щукина

50367. Синтез лилолиденовых структур. Кост А. Н., Юдин Л. Г., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 800

1-амино-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, т. пл. 55°, полученный с 85%-ным выходом, восстановлением 1-нитрозо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина при кипячении 3—4 часа с $CH_3COC_2H_5$, $C_2H_5COC_2H_5$ или $C_6H_5CH_2COCH_3$ дает некристаллизующиеся гидразоны, циклизующиеся в горячей 10%-ной H_2SO_4 с 80—84%-ными выходами в 9,10-диметил-[т. пл. 87—88° (из сп.)], 10-метил-9-этил-[т. пл. 39° (из сп.)] и 9-метил-10-фенил-(т. пл. 128°)-лилолидены-9. Л. Щукина

50368. **О некоторых фармакологически активных производных 3-азабицикло-[3,3,1]-нонана. Сообщение I. Росси, Вальво** (Su alcuni derivati del 3-aza biciclo [3-3-1] nonano farmacologicamente attivi. Nota I. Rossi S., Valvo C.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 12, 1008—1015 (итал.; рез. англ.)

Улучшен синтез 3-азабицикло-[3,3,1]-нонана (I) и получены его N-алкилпроизводные [**IIa-е**, где **а** алкил — CH_3, **б** C_2H_5, **в** $CH(CH_3)_2$, **г** $CH_2CH=CH_2$, **д** $(CH_2)_3$-CH_3, **е** $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$] и N-нитрозо-3-азабицикло-[3,3,1]-нонан (III). Все синтезированные соединения обладают ганглиоблокирующей активностью. 15 *г* изофталевой к-ты растворяют в 90 *мл* воды, содержащей 9 *г* NaOH, гидрируют над 0,5 *г* скелетного Ni при 180° и 90 *ат* и выделяют гексагидроизофталевую к-ту (IV), выход 83%, которую превращают (см. Komppa G., Chem. Ber., 1932, 65, 792) в имид (**V**), выход 65—70%, т. пл. 186—187°; перегонку **V** во избежание гидролиза проводят в токе NH_3. 7 *г* **V** восстанавливают (в аппарате Соксолета) эфирным р-ром $LiAlH_4$ и, как обычно, выделяют I, выход 70%, т. пл. 151—152°; ацетат, т. пл. 88° (из петр. эф.); бромгидрат (БГ), т. пл. 289—290°. В смеси 0,1 *л* ксилола и 0,1 *л* CH_3OH растворяют 1 *г* Na, добавляют 5 *г* **V**, 6 *г* CH_3J, кипятят и получают N-метилгексагидроизофталимид (**VI**), выход 40%, т. пл. 58—59°, или в 17 *г* нагретой **IV** пропускают NH_2CH_3, постепенно повышая т-ру бани до 280°, и перегоняют VI, выход 90%. 8 *г* **VI** в 180 *мл* эфира и 4,7 *г* $LiAlH_4$ кипятят 8 час. или метилируют I смесью 85%-ной HCOOH и 40%-ного CH_2O (кипячение 6—7 час.) и выделяют **IIa**, выход 83%, т. пл. 176—177°; пикрат (ПК), т. пл. 215—217° (из воды); перхлорат, т. пл. 212—214° (разл.; из воды); БГ, т. пл. 240—242° (из сп.-эф.). 1 *г* I в 20 *мл* C_6H_6 и 1,7 *г* *изо*-$C_5H_{11}Br$ в 0,89 *г* C_5H_5N кипятят 10—12 час. и получают **IIe**; БГ, т. пл. 300° (из сп.-эф.); ПК, т. пл. 133° (из разб. сп.). Аналогично синтезируют (указано в-во и т. пл. в °С); БГ **IIб**, 204; **IIв**, 213; **IIг**, 175—176; **IIд**, 228—230. К смеси 1 *г* I в 10 *мл* воды и 0,44 *мл* HCl в 2,5 *мл* воды постепенно приливают при 90—95° 0,66 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, кипятят 7—8 час., периодически добавляя HCl, р-р упаривают досуха и получают **III**, выход 66%, т. пл. 160° (из петр. эф.).

Д. Витковский

50369. **Взаимодействие декарбоксилирующихся акридинкарбоновых-9 кислот с карбонилсодержащими соединениями. Гуревич А. И.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 322—325

При декарбоксилировании при 160—190° акридинкарбоновой-9 к-ты (I) в атмосфере N_2 в среде C_6H_5CHO, *o*-ClC_6H_4CHO или *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ (**II**) образуются с 21—36%-ными выходами 9-R-акридины (указаны R и т. пл. в °С): R = C_6H_5CO, 216—217 (из сп.), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 228—234° (из разб. HCl); R = *o*-ClC_6H_4CO, 182—183 (из водн. ацетона), ХГ, т. пл. 255—256° (из разб. HCl); R = *n*-$NO_2C_6H_4CO$, 219—221. Из 2-метокси-6-хлоракридинкарбоновой-9 к-ты (**III**) в **II** при 200° получается 2-метокси-6-хлор-9-(*n*-нитробензоил)-акридин, т. пл. 236—238°, при декарбоксилировании же **III** в *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ получен 2-метокси-6-хлоракридин, выход 66%, т. пл. 181—182° (из водн. ацетона); ХГ, т. пл. 243—245°. В аналогичных условиях из I в бензофеноне или *n*-нитроацетофеноне и из **III** в 1-диэтиламинопентаноне-4 или $C_6H_5COOC_2H_5$ получаются соответствующие не замещенные в положении 9 акридины. Предложен радикальный механизм реакции.

Л. Щукина

50370. **Реакция 9-хлорфенантридина и родственных соединений с третичными аминами. Рис** (The reaction of 9-chlorophenanthridine and related compounds with tertiary amines. Reese C. B.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 899—901 (англ.)

9-хлорфенантридин (I) вопреки литературным данным (см. Morgan, Walls, J. Chem. Soc., 1938, 389) **не** дает четвертичной соли с $N(CH_3)_3$ (10 час., 120°) **или** со спирт. р-ром $N(CH_3)_3$ (4 часа, 160°); единственным продуктом этих р-ций (при обработке образующихся р-ров KJ) является $(CH_3)_4NJ$; при 37° (14 дней) с избытком $N(CH_3)_3$ **I** почти не реагирует. С избытком 4-метилморфолина (**II**) (5 час., 200°) I образует с хорошим выходом 9-морфолинофенантридин, т. пл. 94—96° (из сп.), и хлорид 4,4-диметилморфолиния (**III**) (из сп.-этилацетата); 2-хлорхинолин при р-ции с **II** (5 час., 180°) дает с колич. выходом III и 2-морфолинохинолин, т. пл. 91° (из петр. эф.), а с $N(CH_3)_3$ (48 час., 40°) образует продукт, из водн. р-ра которого после обработки KJ получен йодид триметил-2-хинолиламмония, т. пл. 168° (из воды), гидролизующийся р-ром щелочи в 2-оксихинолин. 1-хлоризохинолин, по-видимому, вследствие пространственных затруднений не дает четвертичной соли ни с II (6 час., 180°), ни с избытком $N(CH_3)_3$ (30 дней, 30—35°); при этом в первом случае образуется **III**, а во втором $(CH_3)_4$ NJ.

Л. Щукина

50371. **Фурохинолины. IX. Синтез 5-метилфуро-[3,2-c]-хинолин-4(5H)-она из 3-бром-5,6-дигидро-6-метил-2H-пирано-[3,2-c]-хинолиндиона-2,5 посредством перегруппировки Перкина. Ота, Мори** (Furoquinolines. IX. Synthesis of 5-methylfuro-[3,2-c]-quinolin-4(5H)-one via Perkin rearrangement of 3-bromo-5,6-dihydro-6-methyl-2H-pyrano-[3,2-c]-quinoline -2,5- dione. Ohta Tatsuo, Mori Yo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 80—81 (англ.)

Описан синтез 5-метилфуро-[3,2-c]-хинолин-4(5H)-она (**Ia** R = H) по схеме: 1-метил-4-оксикарбостирил (**II**) + яблочная к-та (**III**) → 5,5-дигидро-6-метил-2H-пирано-[3,2-c]-хинолин-2,5-дион (**IV**) → 3-бром-**IV** (**V**) → к-та **Iб** (R=COOH) → **Ia**. К р-ру 6 *г* **II** в 32 *мл* теплой конц. H_2SO_4 прибавляют 11,5 *г* **III**, нагревают (~100°, 3 часа), выливают по охлаждении в р-р 300 *г* CH_3COONa в 1250 *мл* воды, нагревают и оставляют на ~12 час., осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$ и отделяют 1,1 *г* **IV**, т. пл. 225—227° (из сп.). Из 0,5 *г* **IV** в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 6 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в лед. CH_3COOH (трубка ~ 20°, 7 дней) получают 0,5 *г* **V**, т. пл. 260° (из лед. CH_3COOH). Смесь 0,7 *г* **V** и 60 *мл* 10-ного р-ра KOH нагревают (~100°, 1 час), разбавляют водой, фильтруют, фильтрат подкисляют разб. H_2SO_4, осадок немедленно обрабатывают р-ром $NaHCO_3$ и из р-ра выделяют подкислением разб. H_2SO_4 **Iб**, 0,4 *г*, т. пл. >300° (из абс. сп.). При обработке **Iб** CH_2N_2 в CH_3OH получают I (R = $COOCH_3$), т. пл. 207—208° (из сп.). Смесь 0,2 *г* **Iб**, 3 *мл* хинолина и 0,1 *г* Cu (в порошке) нагревают 30 мин. при 170—180° и 20 мин. при 180—200°, растворяют по охлаждении в 10%-ной HCl и из фильтрата извлекают $CHCl_3$ **Ia**, т. пл. 132—133° (из разб. сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 4624.

А. Травин

50372. **Новая реакция замыкания изохинолинового цикла. I. Беке, Харшаньи, Корбонич** (Egy új izokinolin-gyűrűzárási reakció. I. Beke Dénes, Harsányi Kámán, Korbonits Dezső), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 10, 265—268 (венг.; рез. нем.)

Исчерпывающее метилирование котарнина (**I**) приводит к образованию котарнона (**II**). Изучая р-ции **II** с разными аминами, авторам удалось действием анилина (А) на **II** в спирт. KOH выделить в зависимости от условий опыта два неописанных в-ва — котарнонанил (**IIa**), т. пл. 90°, и 1-этокси-2-фенилноргидрокотарнин [2-фенил-8-метокси-1-этокси-(6,7-метилендиокси-

1,2,3,4-тетрагидроизохинолин] **(Ia)**. **II** получен действием CH_3J или $(CH_3)_2SO_4$ на **I**; в обоих случаях (в последнем без выделения промежуточного метилкотарнинйодметилата) после обработки 10 или 20%-ным NaOH выход ~80%, т. пл. 72—73° (из сп.). Действием 4 *г* х. ч. KOH в 6 *мл* воды + 75 *мл* спирта на смесь 10,3 *г* **II**, 9,2 *г* А и 75 *мл* спирта через 36 час. при ~20° и 3 суток при 0° получено 8,85 *г* **IIa**. Кипячением в пиридине (вместо KOH) получен тот же продукт, т. пл. 89°. Для подтверждения строения **IIa** гидрировали над Pd в этилацетате (ЭА). В бутанольный р-р остатка, полученного после выпарки ЭА, пропускали сухой HCl. Через сутки после охлаждения получен хлоргидрат N-фенил-(2-метокси-3,4-метилендиокси-6-этил)-бензиланилина (III), выход 88,4%, т. пл. 167—170° (разл.). В аналогичных условиях из **II** получен дигидрокотарнон (2-метокси-6-этилпиперонал) **(IV)**, т. пл. 44° (из петр. эф.). Нагреванием 10,4 *г* **IV** с 4,74 *г* А и гидрированием образующегося основания Шиффа в ЭА получено 13,07 *г* **III**, т. пл. 171° (разл.). 2,06 *г* **I** и 1,86 *г* А в 30 *мл* спирта + 0,4 *мл* 50%-ного KOH кипятят 2 часа; через 2 суток при 0° получено 2,3 *г* **Ia**, т. пл. 121° (из сп.). В CH_3OH или *н*-C_4H_9OH получены соответственно метокси- или *н*-пропилоксипроизводные. При каталитич. гидрировании (в описанных выше условиях **Ia** или других названных алкоксипроизводных) получено N-фенилноргидрокотарнин, т. пл. 94° (из сп.). При действии 48%-ной HBr на спирт. р-р **Ia** образуется N-фенилноркотарнинбромид (2-фенил-8-метокси-6,7- метилендиокси- 3,4-дигидроизохинолинбромид) **(Iб)** с т. пл. 178—180° (разл.). При пропускании сухого HCl через р-р **Ia** в ЭА выделяется желтый хлорид, водн. р-р которого с KCN образует N-фенилноркотарнинпсевдоцианид (1-циан-2-фенил-8-метокси-**Ia**), т. пл. 115—116° (из сп.). **Iб** под действием 10%-ного NaOH образует N-фенилнор-I (2-фенил-1-окси-8-метокси-**Ia**). Это псевдооснование при кипячении со спиртом превращается в **Ia**. В этокси-, метокси- или *н*-пропилоксипроизводных **Ia** алкоксигруппы легко меняются между собой. Для такой замены достаточно перекристаллизовать соединение, содержащее один радикал, из спирта, содержащего другой радикал.

С. Розенфельд

50373. Превращение алленовых кетонов в пиразолы. Бертран (Passage des cétones alléniques aux pyrazoles. Bertrand Marcel), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2306—2307 (франц.)

Взаимодействием кетонов $CH_2{=}C{=}CHCOR$, где R = CH_3, C_2H_5 или *н*-C_3H_7, с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ **(I)** синтезированы соответственно: 3,5-диметилпиразол, т. пл. 107°; 5-метил-3-этил- (или 3-метил-5-этил-)-пиразол, т. кип. 94,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4908, d_4^{20} 0,9667; 5-метил-3-пропил (или 3-метил-5-пропил-)-пиразол, т. кип. 106°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4872, d_5^{20} 0,9466. Р-цию осуществляют постепенным прибавлением кетона к небольшому избытку спирт. р-ра **I** при охлаждении последнего; реакционную смесь оставляют на 1 час при ~ 20°, упаривают и остаток перегоняют в вакууме, выход количественный.

А. Травин

50374. Подвижная связь кислорода с углеродом. Изомер диссоциирующей фотоокиси лофина: строение и механизм образования. Дюфресс, Мартель (Union labile de l'oxygène au carbone. L'isomère du photooxyde dissociable de la lophine: constitution et mécanisme de formation. Dufraisse Charles, Martel Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 26, 3106—3109 (франц.)

Получение фотоокиси лофина (I) сопровождается образованием его изомера $C_{21}H_{16}O_2N_2$ (II), т. пл. 139—140°, превращающегося при действии CH_3COOH на холоду в I, гидролизующегося кипящей разб. HCl в C_6H_5COOH и расщепляющегося CH_3COOH при 60° в эквимолярную смесь бензамида и дибензамида (III); при нагревании до 225° **II** превращается в циафенин (IV) и III, а при т-рах > 225° в **III**, **IV**, C_6H_5COOH и C_6H_5CN. Эти р-ции позволяют считать **II** N,N-дибензоилбензамидином, что подтверждено встречным синтезом: смесь $(C_6H_5CO)_2O$ и хлоргидрата бензамидина в избытке 10%-ного NaOH встряхивают при 50°, полученный N-бензоилбензамидин, выход 80%, т. пл. 98—99° (из циклогексана), кипятят в C_6H_6 с $(C_6H_5CO)_2O$ и выделяют **II**, выход 50%. Авторы считают маловероятным образование в этих условиях N,N-дибензоилбензамидина. Предложен механизм образования **II**. Л. Щукина

50375. Переацилирование. IV. Реакционная способность гетероциклических амидов дикарбоновых кислот. Штаб (Transacylierungen. IV. Reaktionsfähige heterocyclische Amide von Dicarbonsäuren. Staab Heinz A.), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1326—1330 (нем.)

Из дихлорангидридов (ДХГ) (*n*-$HOOCC_6H_4COOH$ (I к-та), $HOOC(CH_2)_4COOH$ (II к-та), $HOOC(CH_2)_2COOH$ (III к-та) и *транс*-$HOOCCH{=}CHCOOH$ (IV к-та) с имидазолом **(V)** получены диимидазолиды **I (Ia)**, **II (IIa)** и **III (IIIa)**, а с 1,2,4-триазолом **(VI)** — дитриазолиды **I (Iб)**, **II (IIб)** и **IV**. Полученные амиды обладают большой реакционной способностью и в относительно мягких условиях **Ia** и **IIa** с $NH_2(CH_2)_6NH_2$ **(VII)** образуют соответственно полиамиды **(VIII)** и **(IX)**, а **Ia** с гександиолом-1,6 и гликолем — полиэфиры **(X)** и **(XI)** высокого мол. веса. Также при кипячении **Ia** со спиртом получен с колич. выходом диэтиловый эфир I **(XII)**, а с $C_6H_5NH_2$ получен дианилид **(XIII)**. Аналогично из **IIa** получен дианилид II **(XIV)**. 0,0625 моля ДХГ I в 100 *мл* безводн. тетрагидрофурана **(XV)** и 0,25 моля **V** в 500 *мл* **XV** встряхивают 3 часа, фильтрат упаривают до 50 *мл*, получают **Ia**, выход 90%, т. пл. 201—202°. 0,033 моля **VI** и 0,00833 моля ДХГ I в 150 *мл* **XV** встряхивают 4 часа и выделяют **Iб**, выход 90%, т. пл. 232° (из **XV**). **Ia** в абс. спирте кипятят 5 час. и выделяют **XII**, выход 90—95%. 1,33 *г* **Ia** с 10 *г* $C_6H_5NH_2$ (150°, 3 часа) дают **XIII**, выход ~ 100%, т. пл. 334°. 1,33 *г* **Ia** с 0,75 *г* **VII** нагревают 0,5 часа при 160°, промывают 200 *мл* воды и сушат в вакууме при 100°, получают **VIII**, т. размягч. 360°. 1,33 *г* **Ia** с 0,75 *г* гександиона-1,6 (140°, 6 час.) дают **X**, т. размягч. 130—140°. Из **Ia** и гликоля (150°, 6 час.) получают **XI**, т. размягч. 210—220°. 0,2 моля **V** в 200 *мл* **XV** с 0,05 моля ДХГ II встряхивают 4 часа, получают **IIa**, выход 80—85%, т. пл. 158° (из **XV**). Аналогично получают **IIб**, выход 85—90%, т. пл. 169—170° (из **XV**). 0,5 *г* **IIa** с 0,5 *г* $C_6H_5NH_2$ (120°, 15 мин.) дает **XIV**, выход ~100%, т. пл. 237—240° (из сп.). Из 0,5 *г* **IIa** с 0,25 *г* **VII** (120°, 1 час) получают **IX**, т. размягч. 200°. Из 2,72 *г* **V** в 110 *мл* **XV** с 1,55 *г* ДХГ III (~20°, 4 часа) осадок экстрагируют горячим **XV**, получают **IIIa**, выход 30%, т. пл. 166° (разл.; из **XV**). Аналогично из 1,38 *г* **VI** в 100 *мл* **XV** и 0,765 *г* дихлорангидрида **IV** (~ 20°, 20 час.), получают дитриазолид **IV**, выход 45%, т. пл. 115—118° (разл.; из **XV**). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 4473.

М. Линькова

50376. Исследования в области оксидосоединений. IX. Взаимодействие α-окисей аллиловых эфиров нитрофенолов с бензимидазолом. Чижевская И. И., Пансевич-Коляда В. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1495—1498; поправка, № 7, 2022

Взаимодействием трех изомерных нитрофенолов с эпихлоргидрином в присутствии 4,8%-ного водн. р-ра NaOH получены с выходом 70—80% α-окиси аллиловых эфиров *о*-(I), *м*-(II) и *n*-нитрофенолов (III), причем наряду с III (выход 10—15%) образуется, вероятно, из III 1,3-ди-*n*-нитрофеноксипропанол-2 (IV), выход 40—50%; повышение конц-ии щелочи, замена NaOH на KOH, повышение т-ры р-ции не дают увеличения

выхода III. Р-ция I, II и III с бензимидазолом (V) приводит к 1-*о*-(VIa), 1-*м*-(VIб) и 1-*п*-нитрофенокси-3-N-бензимидазолидопропанолам-2 **(VIв). I—IV** получают (РЖХим, 1954, 10504) со следующими т. пл. в °С (в скобках указан р-ритель для кристаллизации): 50—51 (петр. эф.), 62—63 (эф.), 67—68 (сп.-CH_3OH), 145 (ацетон). Р-р **I** и **V** (по 4 *г*) в спирте в присутствии нескольких капель пиридина нагревают 3—4 часа, часть спирта удаляют и отфильтровывают **VIa**, т. пл. 174° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 238—239° (из сп.-эф.). Аналогично получают (нагревание 1,5 часа) VIб, т. пл. 207° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 224—226° (из сп.), и **VIв**, т. пл. 135—136,5°, хлоргидрат, т. пл. 217—219° (разл.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 7914.

С. Гурвич

50377. **Бензидиновая перегруппировка циклических производных гидразобензола. Виттиг, Йос, Ратфельдер** (Zur Benzidin — Umlagerung von cyclischen Hydrazobenzol-Derivaten. Wittig Georg, Joos Wieland, Rathfelder Paul), Liebigs Ann. Chem., 1957, 610, № 1-3, 180—191 (нем.)

Исследовалась бензидиновая перегруппировка цикл. производных гидразобензола общей ф-лы C_6H_5-$NN(C_6H_5)CH_2(CH_2)_nCH_2$ (**Ia** $n = 1$, **б** $n = 2$, **в** $n = 3$). Оптимальные условия изомеризации установлены на модельном $C_6H_5N(CH_3)N(CH_3)C_6H_5$, который с 7 н. HCl в присутствии $SnCl_2$ образует $CH_3NC_6H_4C_6H_4NCH_3$ с выходом 66%. Однако 2,3-дифенил-1,2,3,4-тетрагидрофталазин (II), полученный из $(C_6H_5NH)_2$ (III) и *о*-ксилилендибромида (IV) или из N,N′-фталоилгидразобензола и Li-аланата, с конц. HCl не изомеризуется (осмоление) а в присутствии $SnCl_2$ восстанавливается с образованием *о*-ксилилендианилина. **Ia** получен при окислении $C_6H_5NH(CH_2)_3NHC_6H_5$ **(V)** активированным MnO_2 или ди-Li-производного **V** действием J_2, а **Iб**, в при взаимодействии $(C_6H_5NLi)_2$ **(VI)** с $Br(CH_2)_4Br$ (VII) и $J(CH_2)_5J$ **(VIII)** соответственно. **Iб** синтезирован также окислением $C_6H_5NH(CH_2)_4NHC_6H_5$ **(IX)**. Показано, что **Ia**—**в** в условиях бензидиновой перегруппировки образуют продукты диспропорционирования и изомеризации. Так **Ia** как с HCl, так и в присутствии $SnCl_2$, не изомеризуется, а восстанавливается до V; т. кип. 160—163°/0,3 *мм*; N,N′-дитозил-**V**, т. пл. 133—133,5° (из сп.). Изомеризация **Iб** с разб. HCl (1 : 1) приводит к **IX** (26%), N,N′-тетраметилен-*о*-семидину *о*-$C_6H_4NH(CH_2)_4NC_6H_5$ **(X) (20%)** и N,N′-тетраметилендифенилину (XI) (16%), а **Iв** к N,N′-пентаметилендифенилину (XII) с 70%-ным выходом. При изомеризации **Iб** в абс. C_6H_6 с HCl (газ) наряду с **X** и **XI** выделен N,N′-тетраметилен-2,2′-диаминодифенил, выход 2%, т. пл. 146,5—147,5° (из CH_3OH). Строение **X** подтверждено данными ИК-спектра и синтезом из N-тозил-*о*-аминодифениламина с **VII** с последующим восстановлением Na в *н*-C_4H_9OH. Строение **XI** и **XII** установлено расщеплением HJ с последующим бензоилированием до N,N′-дибензоилдифенилина. В случае **XI** выделен также N-бензоил-N,N′-тетраметилендифенилин, выход 59%, т. пл. 181—182° (из лигр.). Приведены также ИК-спектры **XI** и **XII** и сопоставление кривой УФ-спектра **XII** с дифенилином и N-метиланилином. Iб расщепляется в эфире до **IX**. Все опыты проводились в токе N_2. 9,2 *г* **III** и 20 *мл* диметиланилина с 13,2 *г* **IV** нагревают до начала р-ции, после охлаждения прибавляют CH_3OH, получают **II**, выход 40%, т. пл. 92—93,5° (из CH_3OH); из N,N′-фталоилгидразобензола и Li-аланата в эфире (встряхивание 8 дней) выход 93%. 0,03 моля **VI** в 100 *мл* эфира с 0,04 моля VII нагревают 14 час. при 50°, разлагают водой, эфир упаривают, остаток в циклогексане пропускают через небольшую колонку Al_2O_3, получают **Iб**, выход 32%, т. пл. 104—104,5° (из сп.). К кипящему р-ру 75 ммолей *н*-C_4H_9ONa в 500 *мл* *н*-C_4H_9OH прибавляют 74 ммоля N-тозиланилида и через 30 мин. 56 ммолей **VII**, кипятят 2—3 часа, охлаждают до 0°, осадок кипятят с 3%-ным NaOH, получают N,N′-дитозил-1,4-дианилинобутан, выход 57%, т. пл. 205—206° (из этилацетата), который (8,2 *г*) в 150 *мл* *н*-C_4H_9OH восстанавливают с 12 *г* Na, получают **IX**, выход 66%, т. пл. 37—37,5° (пропускают в C_6H_6 через Al_2O_3; из циклогексана). Р-р 2 *г* **Iб** в 100 *мл* разб. HCl (1 : 1) через 12 час. подщелачивают NaOH, осадок отфильтровывают, обрабатывают смесью C_6H_6-циклогексан (1 : 10) и из остатка кипящим лигроином выделяют **XI**, т. пл. 186—187,5° (возгонка при 160—165°/0,2 *мм*; из лигр.). Маточный р-р (C_6H_6-циклогексан) хроматографируют на Al_2O_3, этой же смесью вымывают **X**, т. пл. 79,5—80° (возгонка при 115—120°/0,2 *мм*, из CH_3OH): дальнейшим вымыванием C_6H_6 выделен **IX**. 10 ммолей **VI** в 100 *мл* эфира и 11 молей **VIII** нагревают 2 дня при 60°, разлагают водой, эфир упаривают, остаток в петр. эфире хроматографируют на Al_2O_3, получают **Iв**, выход 48%, т. пл. 78—78,5° (из CH_3OH). 1 *г* **Iв** растворяют в 5 *мл* разб. HCl (1 : 1) 15 час., нейтрализуют конц. NH_4OH, получают **XII**, выход 70%, т. пл. 91—91,5° (из лигр.).

М. Линькова

50378. **Строение алкилцианаминопиримидинов. Фаббрини** (Costituzione delle alchil-cianammino-pirimidine. Fabbrini Luciano), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 11, 1293—1302 (итал.)

Показано, что при р-ции дициандиамида (I) и ацетилацетона (II) в щел. среде образуется смесь (III) 2-цианамино-(IV) и 1-циан-2-имино-1,2-дигидро-(V)-4,6-диметилпиримидинов. Действительно, при нагревании III с конц. р-ром $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 140° образуются соответственно хорошо и плохо растворимые в воде 2-гидразино-(VI) [т. пл. 153—154° (из лигр.)] и 2-амино-(VII) [т. пл. 164—166° (из лигр.)]-4,6-диметилпиримидины. VII легко конденсируется в холодном спирт. р-ре с *п*-$NO_2C_6H_4CHO$, *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$ или фурфуролом в 2-*п*-нитробензаль-[т. пл. 170—172° (из ацетона)], 2-*п*-метоксибензаль-[т. пл. 177° (из лигр.)] и 2-фурфураль-[т. пл. 165—166° (из лигр.)]-гидразоны 4,6-диметилпиримидина и ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в 2-ацетилгидразино-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 245—246° (из воды), при обработке III избытком эфирного р-ра CH_2N_2 образуются 2-метилцианамино-(VIII) [т. пл. 257—260° (из сп.)] и 1-циан-2-метилимино-1,2-дигидро-(IX) [т. пл. 120—122° (из воды)]-4,6-диметилпиримидины, легко разделяемые кристаллизацией из эфира. Строение **IX** явствует из его превращения в **VI** при нагревании с $N_2H_4 \cdot H_2O$. Хроматографированием на бумаге с применением в качестве подвижной фазы смеси вода-CH_3COOH-*п*-C_4H_9OH (5 : 4 : 4) **III** разделена на **IV** и **V**. 2 *г* I в 25 *мл* воды, 3,3 *г* II и 2 *мл* 2 н. NaOH нагревают 24 часа при 100° и отделяют III, т. пл. 227—229° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров **IV, V, VIII** и **IX** и ИК-спектров **III, VIII, IX**.

Д. Витковский

50379. **Синтезы и превращения производных пиримидина. IX. Сульфопроизводные цитозина, 4-метилцитозина и урацила. Хромов-Борисов Н. В., Карлинская Р. С.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2518—2521

При взаимодействии HSO_3Cl с цитозином (I) и 4-метил-I (Ia) получаются соответственно 2-окси-6-аминопиримидинсульфокислота-5 (II) и 4-метил-II (III). Установлено, что при действии HSO_3Cl на урацил (IV) р-ция протекает по-иному с образованием 5-сульфохлорида IV (IVa). 2 *г* **Ia** прибавляют к 8 *мл* HSO_3Cl при 110°, выдерживают при 110—120° 10 мин., выливают в 40 *г* льда при охлаждении, получают **III**, выход 60%, т. пл. 290—291° (из воды); Na-соль **III**, т. пл.

273°. Аналогично из 2 г I и 10 мл HSO_3Cl образуется II, выход 44%, и из 6 г IV и 24 мл HSO_3Cl получают IVa, выход 25%. При перекристаллизации из воды IVa превращается в IV. Полученный IVa промывают 1 раз ледяной водой, спиртом, обрабатывают 10 мл насыщ. спирт. р-ра NH_3 при ~20°, получают 5-сульфамид-IV, выход 30%, не изменяется при нагревании до 300°. 3 г IVa растворяют в 30 мл 10%-ного р-ра соды, упаривают досуха, получают Na-соль урацилсульфокислоты-5, выход 73%, который нагревают с 10%-ной HCl и 2%-ным р-ром $(CH_3COO)_2Ba$, через 2 часа образует $BaSO_4$. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958.

Ю. Розанова

50380. О барбитуровых кислотах. Сообщение 5. Гольдхан (Über Barbitursäuren. 5. Mitteilung. Goldhahn H.), Pharmazie, 1957, **12**, № 9, 549—555 (нем.)

С целью изучения фармакологич. свойств синтезирован ряд производных барбитуровой к-ты (I), содержащих в положении 5 заместитель с аминогруппой, общей ф-лы $CONRCONR^1COCR^2R^3$ (перечисляются R, R^1, R^2, R^3, т. пл. в °С, т. пл. в °С хлоргидрата): H, H, H, N-пиперидил (А — радикал), 332 (разл.), —; H, H, H, $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (Б — радикал), 216 или 261 (?) разл.), —; H, H, CH_3, Б, 158,5—159,5, 174,5—175,5; H, CH_3, CH_3, Б (II), 110—111, 201—202; CH_3, CH_3, CH_3, Б (III), 32, 124 или 138—139 (?), т. кип. 130—135°/1 *мм*; H, H, H, пиперидиноэтил (В — радикал), 276—277 (разл.), —; H, H, CH_3, В, 225—226, 298 (разл.); CH_3, H, CH_3, В (IV), 148—149, 265; CH_3, H, C_2H_5, В (V), 112—113, 239; CH_3, CH_3, CH_3, В (VI), 76,5—77, 230—232; CH_3, CH_3, CH_3, NH_2 (VII), 105—106, 252; H, CH_3, CH_3, $N(C_2H_5)_2$ (VIII), 116—118, —; CH_3, CH_3, CH_3, $N(C_2H_5)_2$ (IX), 62—62,5, 153—154; H, CH_3, CH_3, А (X), 128,5—129, —; H, CH_3, C_2H_5, А (XI), 150, —; H, C_2H_5, CH_3, А (XII), 137—138, —; H, C_2H_5, C_2H_5, А (XIII), 134—135, —; CH_3, CH_3, CH_3, А (XIV), 107,5—108,0, 169,5—171; CH_3, CH_3, C_2H_5, А (XV), 74,5—75, 179—180,5; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, А (XVI), — (т. кип. 154°/1,5 *мм*), 143; C_2H_5, CH_3, CH_3, А (XVII), 81—82, 152—154; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, А (XVIII), 104—105, 172—173,5, C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, А (XIX), 75—76, 153—154,5; CH_3, Б, CH_3, CH_3, 42, —, т. кип. 160—165°/2 *мм*. **II**, **IV**, **V**, **VIII**, **X—XIII** синтезированы конденсацией монометил- или этилмочевины с соответствующими малоновыми эфирами. **IX**, **XIV—XIX** получены алкилированием соответствующих трехзамещ. **I** диметилсульфатом или CH_3J и C_2H_5J. **III** и **VI** этим способом, а также конденсацией соответствующих малоновых эфиров с $(CH_3NH)_2CO$, получить не удалось; они были синтезированы кипячением Na-производных 1,3,5-триметил-I с $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и соответственно с $ClCH_2CH_2N<(CH_2)_5$ (XX) в диоксане (10 час.) с последующей отгонкой р-рителя и обработкой остатка водой, выход 88—89,6%. Попытка получения **II** и **IV** действием CH_3J на соответствующие монозамещ. **I** привела к образованию четвертичных солей аналогично тому, как $(C_2H_5OOC)_2CRR^1$ (**XXIa**) (здесь и далее **а** R = H, R^1 = В; **б** R = CH_3, R^1 = В; **в** R = C_2H_5, R^1 = А; **г** R = CH_3, R^1 = Б; **д** R = H, R^1 = CH_3) дает с C_2H_5J в спирте йодэтилат, т. пл. 116° (из сп.). **VII** приготовлен обработкой 1,3,5-триметил-5-бром-I аммиаком. Тетразамещ. **I** не устойчивы в щел. среде, так **XIV** при обработке 2 молями 2 н. NaOH превращается в $CH_3NHCON(CH_3)COCH(CH_3)N<(CH_2)_5$, выход 75%, т. пл. 161—161,5°; хлоргидрат, т. пл. 200°. **XXIб** синтезируют конденсацией Na-производного **XXIд** с **XX** в диоксане (кипячение 8 час.), выход 77,8%, т. кип. 134—138°/3,5—4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645; аналогично получают **XXIг**, выход 84,5%, т. кип. 120—132°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4444. Смесь р-ра $NaOC_2H_5$ (из 14,4 г Na и 250 мл спирта), 46,3 г $CH_3NHCONH_2$ и 142,5 г **XXIб** нагревают 5 час. при 80°; подкисляют до pH 2, отгоняют спирт, остаток растворяют в 350 мл воды и р-р экстрагируют эфиром. Водн. р-р упаривают досуха, экстрагируют CH_3OH, вновь упаривают, остаток растворяют в воде и конц. NH_4OH высаживают **IV**, выход 75,9%. Аналогично получают **II**, выход 30%. Смесь р-ра $NaOC_2H_5$ (из 34,5 г Na и 600 мл C_2H_5OH), 271 г **XXIв** и 132 г $C_2H_5NHCONH_2$ нагревают 5 час. при 85°, отгоняют спирт и остаток растворяют в 250 мл HCl (1 : 1), выпавший осадок обрабатывают 300 мл 2 н. HCl и выделяют 20 г N-этил-5-пиперидино-I, т. пл. 226°. Из фильтрата при действии NH_3 и CH_3COOH (немедленно) получают **XIII**, выход 71%. 66,7 г **XIII** обрабатывают 53,2 г CH_3J (20°, 3 дня) в р-ре $NaOC_2H_5$ (из 5,75 г Na и 200 мл спирта), при pH 6 отгоняют спирт, добавляют воду и C_6H_6 экстрагируют **XVI**, выход 97,7%. 71,3 г **XXIб** нагревают (80°, 5 час.) с 38 г $(NH_2)_2CS$ в р-ре $NaOCH_3$ (из 6,3 г Na и 85 мл CH_3OH), подкисляют HCl, упаривают досуха и получают хлоргидрат 5-метил-5-пиперидиноэтил-2-тио-I, выход 37%, т. пл. 275—276° (разл.); основание, т. пл. 224—225°. Аналогично синтезируют 5-метил-5-диэтиламиноэтил-2-тио-I, т. пл. 155—156°; хлоргидрат, т. пл. 179° (разл.). Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 45924.

В. Яшунский

50381. Внутривенные анестетики ряда тиобарбитала. VI. Синтез натриевой соли 5-аллил-5-изобутил-2-тиобарбитуровой кислоты. Абэ, Мацуи (Abe Kyuji, Matsui Kazuo), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 4, 404—406 (японск.; рез. англ.)

Показано, что из многих методов получения Na-соли 5-аллил-5-изобутил-2-тиобарбитуровой к-ты (I) наибольшие преимущества имеет следующий: этиловый эфир малоновой к-ты → этиловый эфир изобутилмалоновой к-ты → этиловый эфир изобутилаллилмалоновой к-ты → 5-алл..л-5-изобутил-2-тиобарбитуровая к-та → I. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 43188.

Ю. Розанова

50382. Реакция псевдотиомочевин с 1,3-диамино-2,2-*бис*-(оксиметил)-пропаном. Хафнер, Эванс (The reaction of thiopseudoureas with 1,3-diamino-2,2-*bis*-(hydroxymethyl)-propane. Hafner L. S., Evans Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3783—3786 (англ.)

При взаимодействии $(HOCH_2)_2C(CH_2NH_2)_2$ (I) с $RN=C(SCH_3)NH_2$ (II, здесь и всюду **а** R = NO_2, **б** R = H) выделен ряд линейных и циклич. гуанидинов. **I** получают из диацетата $(HOCH_2)_2C(CH_2Br)_2$, который превращают (см. Sheehan J. C., Bolhofer W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2786) в диацетат 1,3-*бис*-(фталимидо)-2,2-*бис*-(оксиметил)-пропана (III оксисоединение), выход 62%, т. пл. 199,5—200,5° (из бзл.); последний обрабатывают 61%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (см. Child A. F., J. Chem. Soc., 1948, 2174) и конц. HCl и выделяют дихлоргидрат **I**, выход 45%, т. пл. 246—247° (из сп.); динитрат, т. пл. 117—118° (из сп.). Моноацетат III, т. пл. 142—143° (из CH_3OH), побочно выделяют при получении дихлоргидрата **I**; **III**, т. пл. 220,5—222° (из бзл.). Смешивают 0,0279 моля **I** и 0,293 моля **IIa** (15 мин.), отсасывают CH_3SH и NH_3 (30 *мм*), добавляют 14 мл абс. спирта и после отсасывания (15 мин.) отделяют осадок, из фильтрата выделяют в виде дипикрата **I**, выход 17%, и в виде пикрата $(HOCH_2)_2CCH_2NHC(=NR)NHCH_2$ (**IVб**), выход 36,2%, т. пл. 179—180° (из сп.); нитрат, т. пл. 114—115° (из абс. сп.). Осадок растворяют в воде и при медленном испарении выделяют (**IVa**), выход 18,8%, т. пл. 207,5—208,5° (разл.; из сп. и воды), через который, по мнению авторов, идет образование **IVб**. При гидрировании над Pt-чернью в 15%-ной CH_3COOH **IVa** превращается в **IVб**, выход 57%. При р-ции 9 ммолей **I** и 21,75 ммоля **IIa** в тетрагидрофуране (25 мин.), а затем после уда-

ления его в абс. спирте (2,5 часа) выделяют из фильтрата IVб в виде пикрата (выход 20,1%) и из осадка при растворении в конц. HCl и разбавлении водой выделяют $(ROCH_2)_2C[CH_2NHC(=NNO_2)NH_2]_2$ (Vб), выход 26%, т. пл. 200—201° (разл.), и **IVa**, выход 6,3%. Смесь р-ра 0,0183 моля I в 2 *мл* воды и р-ра 0,0403 моля нитрата IIб в 8 *мл* воды перемешивают (~ 20°, 5,5 часа), продувают воздух и после обработки осадка теплой водой получают динитрат $(HOCH_2)_2C[CH_2NHC(=NH)NH_2]_2$ (VI), выход 51,8%, т. пл. 196—198° (разл.; из воды); дипикрат, т. пл. 257—259° (разл.; из CH_3OH). При взаимодействии 0,022 моля I и 0,0275 моля IIб в воде (~ 20°, 5,5 часа) прибавлением спирта высаживают VI (выход 13%) и из фильтрата выделяют [через пикрат, т. пл. 209,5—211,5 (разл.; из сп.)] динитрат $(CH_2OH)_2C(CH_2NH_2)CH_2NHC(=NH)NH_2$ (VII), выход 21,4%, т. пл. 128—129° (из сп.). VII обрабатывают $NaOC_2H_5$, кипятят 1,2 часа в CH_3OH; смесь нейтрализуют разб. HNO_3, упаривают и после добавления спирта из фильтрата в виде пикрата выделяют IVб, выход 20%. 0,7 *г* IVб обрабатывают при —15° смесью 1,29 *г* 99%-ной HNO_3 и 2 *мл* 98%-ной H_2SO_4, выдерживают 12 мин. при т-ре < 10° и 1,7 часа при 21°. После выливания на лед получают $(O_2NOCH_2)_2CCH_2NHC(=NNO_2)NHCH_2$ (с циклом), выход 65,9%, т. пл. 214—215° (разл.; из воды), который образуется с выходом 89% при обработке IVa 99%-ной HNO_3 (—10°) и стоянии 30 мин. при 10—15°. При нитровании VI аналогично IVб (2,7 часа) и Vб аналогично IVa получают (Va), выход 53 и 85,5% соответственно, т. пл. 158—160° (разл.; из воды).

В. Яшунский

50383. **Реакция брома с урацилами. Ван Ши-и** (Reaction of bromine with uracils. Wang Shih Yi), Nature, 1957, 180, № 4576, 91—92 (англ.)

Приведены результаты исследования р-ции урацила (I) и 1,3-диметил-I (II) с Br_2, приводящей к образованию 5-бром-I (III) и 5-бром-II (IV). При взаимодействии I или II с 1 *экв* Br_2 (из бромной воды) образуются соответствующие 5-бром-6-оксипроизводные, которые при стоянии или нагревании самопроизвольно дегидратируются, превращаясь в **III** и **IV**. При действии на III и IV второго эквивалента Br_2 образуются, соответственно, 5,5-дибром-6-оксигидро-I (V), т. пл. 210° (из воды или петр. эф.-ацетона), и 5,5-дибром-6-оксигидро-II (VI), т. пл. 136—137° (из воды) или 139—140° (из петр. эф.-ацетона). Последние также способны превращаться в III и **IV**. Однако, вопреки литературным данным (Johnson T. B., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2269; Levene P. A., J. Biol. Chem., 1925, 63, 683), это превращение происходит не самопроизвольно, а при каталитич. влиянии галоидоводородных к-т. При кипячении с 2 н. HCl или HBr в течение 8 час. **V** и VI превращаются в **III** и **IV** больше, чем на 80%. При кипячении 0,02 *M* водн. р-ров **V** и **VI** (8 час.) их превращение в **III** и **IV** достигает 50%. При кипячении 0,004 *M* водн. р-ров **V** и **VI** превращения не наблюдается. Предполагается, что **IV** образуется из **III**, а III — из II.

А. Травин

50384. **Исследования в хиназолиновом ряду. 2-метил-3-арил-4-хиназолоны. Серванти, Маркези** (Ricerche nella serie chinazolinica 2-metil-3-aril-4-chinazoloni. Serventi G., Marchesi R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, 15, № 4, 117—120 (итал.)

Конденсацией N-ацетилантраниловой к-ты (I) с замещ. ароматич. аминами синтезированы потенциальные анальгетики (**IIa — н**). **IIл — н** гидролизованы водно-спирт. р-ром NaOH в метиларилхиназолоны (IIо — р). Приведены $\lambda_{макс}$ **IIa — р**. К взвеси 0,1 моля I и 0,1 моля амина в 0,2 *л* толуола приливают по каплям 0,033 моля PCl_3 в 20 *мл* толуола, смесь кипятят 1 час при 140° (т-ра бани), подщелачивают 10%-ным р-ром соды, отгоняют с паром р-ритель и получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С (из

II а R = H, **б** R = *o*-CH_3; **в** R = *м* CH_3, **г** R = *п*-CH_3, **д** R = *o*-Cl; **е** R = *м* Cl; **ж** R = *п*-Cl, **з** R = *o*-CH_3O, **и** R = *м* CH_3O, **к** R = *п*-CH_3O, **л** R = *o*-$COOCH_3$; **м** R = *м* $COOCH_3$, **н** R = *п*-$COOCH_3$, **о** R = *o*-COOH, **п** R = *м* COOH, **р** R = *п*-COOH

разб. сп.): **IIa**, 86, 146—147; **IIб**, 59, 120; **IIв**, 51, 129; **IIг**, 68, 149—150; **IIд**, 43, 120; **IIе**, 63, 19, 130; **IIж**, 80, 157; **IIз**, 55,3, 132; **IIи**, 72, 152; **IIк**, 70, 170; **IIл**, 53,2, 120; **IIм**, 48, 132, или **IIн**, 65,3, 198; **IIо**, 33, 246—247 (из CH_3COOH); **IIп**, 42,5, 276 (из CH_3COOH); **IIр**, 39,5, 281 (из CH_3COOH).

Д. Витковский

50385. **Обмен атома галоида в галоидфеназинах на метокси-, окси-, амино- и меркаптогруппы. Чернецкий В. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2833—2837

Изучена возможность обмена атомов галоида в галоидфеназичах при нагревании с р-ром CH_3ONa в CH_3OH на CH_3O- и OH-группы, с водн. р-ром NH_3 на NH_2-группу и со спирт. р-ром KSH на SH-группу. 0,2 *г* 1-хлорфеназина (I) и р-р CH_3ONa (из 0,1 *г* Na и 4 *мл* CH_3OH) нагревают при 140° 3 часа в запаянной трубке, разбавляют водой, испаряют CH_3OH, хроматографируют на Al_2O_3, получают 1-метоксифеназин (II), выход 79,5%, т. пл. 167—168°, и 1-оксифеназин (III), выход 19%. Аналогично получают следующие замещ. феназины (перечисляются заместитель исходных феназинов, заместитель полученных феназинов, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): 2-Cl (IV), 2-CH_3O (V), 96, 123—124, петр. эфир; 2,3-дихлор (VI), 2,3-$(OCH_3)_2$, 91,5, 229—230, C_6H_6; 1-OCH_3-8-Br, 1,8-$(OCH_3)_2$, —, 259—260, C_6H_6-лигроин; 1-OCH_3-6-Br, 1,6-$(OCH_3)_2$, 94, 172—173, CH_3OH. 0,3 *г* I и р-р CH_3ONa (из 0,15 *г* Na и 6 *мл* CH_3OH) нагревают при 160—165° 2,5 часа, получают III, выход 69,5%, и II, выход 13,6%. Аналогично получают следующие замещ. феназины (перечисляются заместитель исходных феназинов, заместитель полученных феназинов, выход в %, т. пл. в °С ацетильного производного, р-ритель): IV, 2-окси (VII), 80 (и 18% V), 156—158, —; 1,2-дихлор, по-видимому, 2-OH-1-Cl, 97, 199—200, C_6H_6-лигроин; 1,8-дихлор, 1,8-диокси, 71, 253—256 (диацетильное), водн. спирт; VI, 2,3-диокси (т. пл. 249—251°), 94, 239—240, спирт. 0,3 *г* II и р-р CH_3ONa (из 0,15 *г* Na и 6 *мл* CH_3OH) нагревают при 165° 4 часа, получают III, выход 98%. Аналогично из V (160°, 6 час.) получают VII, выход 89%, т. пл. 262—263° (разл.; из бзл.-сп.), и 20 *мг* V. 0,6 *г* I и 9 *мл* 25%-ного водн. р-ра NH_3 нагревают (210—230°, 70 час.) в запаянной трубке, выделяют 1-аминофеназин, выход 33,5%. Аналогично из 0,9 *г* IV, 9 *мл* 25%-ного водн. р-ра NH_3 и 6 *мл* спирта (220°, 13 час.) получают 2-аминофеназин, выход 34%. 1 *г* IV растворяют в 20 *мл* спирта при нагревании, по охлаждении прибавляют 1,75 *г* KSH в 5 *мл* спирта, кипятят 1,5 часа, получают 0,55 *г* 2,2'-дифеназинилдисульфида, т. пл. 248—249° (из бзл.). К 5 *г* р-ра 10-окиси IV в 50 *мл* спирта прибавляют 20 *мл* спирт. р-ра KSH, содержащего 6,4 *г* KSH, кипятят 1,5 часа, подкисляют CH_3COOH, получают 2-меркаптодигидрофеназин, выход колич., т. пл. 195—200°.

Ю. Розанова

50386. **Синтез 8-замещенных производных пурина. I. Некоторые 8-замещенные производные гипоксантина. II. Некоторые 8-замещенные 6-меркаптопурины. Исидатэ, Юки** (The synthesis of 8-substi-

tuted purine derivatives. I. Some 8-substituted derivatives of hypoxanthine. II. Some 8-substituted 6-mercaptopurines. Ishidate Morizo, Yuki Hidetaka), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 240—244; 244—246 (англ.)

I. С целью поисков антагонистов природных пуринов для применения в качестве противораковых средств синтезирован ряд производных гипоксантина, замещ. у $C_{(8)}$ гидрофильными остатками R (I, где **а** R = SH, **б** R = SCH_2COOH, **в** R = COOH, **г** R = CH_2OH, **д** R = CH_2CH_2COOH, **е** R = $NHCH_3$). Большинство **I** получены ацилированием 4,5-диамино-6-оксипиримидина (II) и циклизацией полученных C(OH)=NCH==NC(NH_2)=CNHR [III, где **а** R = COCOOH, **б** R = = $COCH_2OH$, **в** R = $COCH_2CH_2COOH$, **г** R = $CO(CHOH)_4$-CH_2OH, **д** R = $CSNHCH_3$, **е** R = $COCH_2CN$]. Найден прямой способ получения 4-амино-6-оксипиримидина (IV) путем конденсации $HCOOC_2H_5$ (V) с H_2NCOCH_2C-(=NH)NH_2 (VI) с последующим нитрованием образовавшегося IV без его выделения из р-ции. Нагревают (220°, 15 мин.) смесь 2,2 *г* **II** с 4,5 *г* $CS(NH_2)_2$ (**VII**), растворяют плав в 10%-ном р-ре NaOH, осаждают 1,5 *г* **Iа** CH_3COOH, т. пл. 235° (разл.; из воды). Кипятят 2 *г* **Iа** в 30 *мл* воды с 4 *г* $ClCH_2COOH$ и получают 2 *г* **Iб**, т. пл. 265° (разл.; из воды). Из 11,5 *г* **II** с 17 *г* $CNCH_2CONH_2$ (190—200°, 10—15 мин.) растворением плава в р-ре NaOH, осаждением CH_3COOH получают 10,1 *г* **IIIе**, т. пл. 308° (разл.; из воды). 2-меркапто-4,6-диамино-5-цианацетамидопиримидин (**VIII**) образуется при нагревании 1,7 *г* 2-меркапто-4,5,6-триаминопиримидина (**IX**) с 1,7 *г* $CNCH_2COOH$ в 20 *мл* воды, т. пл. 250—300° (разл.; из сп.). Нагревание **IIIе** и **VIII** с конц. NaOH дает исходные **II** и **IX**. Из 10 *г* $(COOH)_2$ (**X**) и 2 *г* **II** (150°, 10 мин.) получают 2,4 *г* **IIIа**, очищают осаждением CH_3COOH из щел. р-ра, т. пл. > 350°. Р-р 1,5 *г* **IIIа** в 2 молях NaOH нагревают в вакууме 1 час при 200°, из фильтрата CH_3COOH осаждают 1 *г* **Iв**, т. пл. > 350°. Из 8 *г* **II** и 9 *г* $HOCH_2$-COOH (**XI**) (170°, 20 мин.) получают 9,5 *г* **IIIб**, т. пл. 290—305° (разл.; из воды). Na-соль **IIIб** (из 14 *г* **IIIб**) нагреванием в вакууме (220°, 20 мин.) превращают в **Iг**, выход 8,4 *г*, т. пл. 330—350° (разл.). Из 3,2 *г* **II** и 8 *г* янтарной к-ты (**XII**) (210—220°, 10 мин.) выход **IIIв** 3,8 *г*, т. пл. 268° (разл.). Упаривают в вакууме досуха р-р 2 *г* **IIIв** в 5 *мл* 15%-ного р-ра NaOH, нагревают Na-соль **IIIв** (210°, 1 час) и H_2SO_4, выделяют 1 *г* **Iд**, т. пл. 310° (разл.; из воды). Из 1 *г* **II** и 5 *мл* водн. р-ра 2,5 *г* $CH_2OH(CHOH)_4COOH$ (**XIII**) выделяют 2,5 *г* **IIIг**, т. пл. 221° (разл.; из воды), который разлагается при попытках циклизовать его в **I**. К горячему р-ру 3 *г* **II** в 20 *мл* воды прибавляют 2 *г* CH_3NCS, нагревают (90°, 1 час) и получают **IIIд**, темнеет при 270—280°, не плавится до 350° (из воды). 3 *г* **IIIд** и **HgO** (из 7 *г* $HgCl_2$) в 40 *мл* воды нагревают (90°, 30 мин.), подкисляют р-р полученного осадка в 15 *мл* 10%-ного NaOH, еще раз переосаждают из р-ра NaOH и получают 2,1 *г* **Iе**, т. пл. > 350°. Кипятят р-р C_2H_5ONa (из 12 *г* Na и 300 *мл* спирта) с 35 *г* **VI** · HCl 30 мин., фильтруют от NaCl, кипятят фильтрат с 50 *мл* **V** 1 час, р-р выделившегося осадка в 50 *мл* воды подкисляют CH_3COOH и выпаривают досуха в вакууме; остаток вносят (20°, 35 мин.) в смесь 120 *г* HNO_3 (*d* 1,4) и 100 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают 30 мин. при 50° и выделяют 8 *г* 5-нитро-**IV**, т. пл. > 350° (из воды).

II. Синтезированы производные 6-меркаптопурина, замещ. у $C_{(8)}$ гидрофильными группировками R (**XIV**, где **а** R = SH, **б** R = CH_2CH_2COOH, **в** R = CH_2OH, **г** R = $COOC_2H_5$, **д** R = COOH, **е** R = $NHCH_3$). Исходный 4,5-диамино-6-меркаптопурин (**XV**) подвергался ацилированию, а образовавшиеся C(SH)=NCH=NC-(NH_2)=CNHCOR [**XVI**, где **а** R = CH_2CH_2COOH, **б** R = = CH_2OH, **в** R = $(CHOH)_4CH_2OH$, **г** R = COOH] циклизовались в соответствующие **XIV** путем нагревания со щелочью. Исключение составила конденсация **XV** с **X**, которая привела к образованию 7-аминотиазоло-[5,4-*d*]-пиримидина (**XVII**), очевидно благодаря тому, что **XVIг** циклизуется в кислой среде за счет SH- и NHCOR-группы с последующим выделением CO_2. Сплавлением смеси 3 *г* **XV** и 6 *г* **VII** при 180°, растворением сплава в 10%-ном NaOH и осаждением CH_3COOH получают 3,4 *г* **XIVа**, т. пл. 310—350° (разл.; из воды). Кипячение (1 час) 0,7 *г* **XIVа** в 15 *мл* воды с 1 *г* $ClCH_2COOH$ приводит к 0,8 *г* 6,8-*бис*-(карбоксиметилтио)-пурина, т. пл. 230—245° (разл.; из воды). 3 *г* **XV** и 6 *г* **XII** (210—220°, 15 мин.) дают 3,4 *г* **XVIа**, т. разл. ~ 245° (из воды). Р-р 1,5 *г* **XVIа** в 5 *мл* 10%-ного NaOH упаривают досуха в вакууме и циклизуют (250°, 30 мин.) в **XIVб**, очищают осаждением из р-ра $NaHCO_3$, т. пл. 296—298° (разл.; из воды). Выпаривают р-р 2 *г* **XV** и 1,5 *г* **XI** в 100 *мл* воды досуха, нагревают остаток (180—190°, 20 мин., вакуум), выход **XVIб** 1,6 *г*, т. пл. 262° (разл.; из воды). Из 2 *г* Na-соли **XVIб** при 220° образуется **XIVв**, т. пл. 270—300° (разл.; из воды). Нагревание смеси 1 *г* **XV** с 5 *мл* 50%-ного р-ра **XIII** (150—155°, 20 мин.) приводит к 0,8 *г* **XVIв**, т. пл. 170—200° (разл.; из сп.). При нагревании 10 *г* **X** с 2,5 *г* **XV** (180—190°) получают 2 *г* **XVII**, т. пл. 209—210° (из воды); 7-N-ацетил-**XVII**, т. пл. 186,5—188° (из воды). Кипятят 3 часа взвесь 0,5 *г* **XV** в 5 *мл* $(COOC_2H_5)_2$, получают **XIVг**, т. пл. 280—300° (разл.; из воды). Р-р 1 *г* **XIVг** с 1 экв 10%-ного NaOH выпаривают досуха, выделяют подкислением водн. р-ра 0,3 *г* **XIVд**, порошок (из воды). Смесь 2 *г* **Iе** с 8 *г* P_2S_5 в 50 *мл* тетралина кипятят 3,5 часа, добавляют еще 2 *г* P_2S_5 и кипятят еще 5,5 часа и получают **XIVе**, очищают осаждением из щел. р-ра и кристаллизацией из воды. Е. Головчинская

50387. Гидролиз метилированной деоксигуаниловой кислоты при pH 7 с образованием 7-метилгуанина. Л о л и (The hydrolysis of methylated deoxyguanylic acid at pH 7 to yield-7-methylguanine. L a w l e y P. D.), Proc. Chem. Soc., 1957, Oct., 290—291 (англ.)

Нейтрализованный деокситуанозин-5′-фосфат (I) (0,1 моля) обрабатывают 1 молем $(CH_3)_2SO_4$ в 0,4 н. р-ре фосфатного буфера (1 час, 37°, pH 7,2) и после хроматографирования на бумаге смесью р-ра $(NH_4)_2$-SO_4-*изо*-C_3H_7OH-0,1 н. фосфат (79 : 2 : 19) выделяют I, R_f 0,4, и 7-метилдеоксигуанозиний-5′-фосфат (II), R_f 0,65, $\lambda_{макс}$ 282,5 *мμ* (ε 7800) и 256 *мμ* (ε 9800), при pH 7. В буферном р-ре при начальном pH 7,14 и 37° II постепенно превращается в 7-метилгуанин (период полупревращения ~20 час.). В. Яшунский

50388. Производные птеридина. Часть IV. Образование 8-алкил-2,8-дигидро-2-оксоптеридинов. Ф и д л е р, В у д (Pteridine derivatives. Part IV. The formation of 8-alkyl-2 : 8-dihydro-2-oxopteridines. F i d l e r W. E., W o o d H. C. S.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3980—3984 (англ.)

Конденсация N=C(OH)N=CHC(NH_2)=CNHR (I, где **а** R = CH_3, **б** R = $CH_2C_6H_5$) с 1,2-дикетонами (ДК) приводит к образованию дигидроптеридонов RNCR′= =CR′N=CC=NC(=X)N=CH (II, где **а** R = CH_3, R′ = = C_6H_5, X = O; **б** R = $CH_2C_6H_5$, R′ = H, X = O; **в** R = = $CH_2C_6H_5$, R′ = CH_3, X = O; **г** R = $CH_2C_6H_5$, R = H, X = $NCH_2C_6H_5$; **д** R = $CH_2C_6H_5$, R′ = CH_3, X = NCH_2-C_6H_5). Исключение составляет р-ция **Iа** с полиглиоксалем (III), в результате которой образуется бисди-

гидропуринил (БДП) (см. часть III, РЖХим, 1957, 54418); очевидно в этом случае первой реагирует с III CH_3NH-группа, а получающийся альдегидаммиак легко циклизуется в БДП. В остальных случаях, по-видимому, из-за пространственных причин р-ция RNH-группы у $C_{(4)}$ затруднена и поэтому в первую очередь реагирует с ДК аминогруппа у $C_{(5)}$ с образованием промежуточных азометинов, далее превращающихся в II. В случае конденсации **Iб** с **III** удалось выделить, кроме IIб, азометин, $[CH{=}NC(OH){=}NC(NHCH_2C_6H_5){=}CN{=}CH{-}]_2$ (IV). Все II довольно устойчивы к щелочам и растворимы в разб. щел. р-рах, что, вероятно, связано с образованием достаточно стабильного аниона; **IIа** и **IIб** очень прочно присоединяют 1 моль воды. УФ-спектр **IIа** · H_2O очень схож с УФ-спектром безводн. **IIв**, что приводит к выводу о *n*-хиноидном строении всех II. В ИК-спектрах **IIа, IIб** и **IIв** имеются отчетливые полосы (1634—1647 *см*$^{-1}$), характерные для αβ-α′β′-ненасыщ. кетонов. Конденсация **Iа** с бензоином (V) приводит к 8-метил-2-оксо-6,7-дифенил-1,2,7,8-тетрагидроптеридину (**VI**), чей УФ-спектр значительно отличается по интенсивности от УФ-спектров II. Кипятят 15 мин. 1,07 *г* бензила (**VII**) в 2 *мл* спирта с р-ром 0,64 *г* **Iа** в 2 *мл* воды, выход **IIа** · H_2O 79%, т. пл. > 300° (разл.; из сп.); Na-соль **IIа** выпадает при прибавлении 10 *мл* 10 н. NaOH к горячему р-ру 0,1 *г* IIа в 20 *мл* 5 н. NaOH; кипячение 12 час. **IIа** с 1 н. HCl или с 5 н. NaOH (7 час.) приводит к **VII** и Iа, выход с HCl 100%, с NaOH 66%. Кипятят 2 часа 0,24 *г* **Iа** и 0,4 *г* **V** в 5 *мл* спирта с 2 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$, остаток растворяют в 10 *мл* 5 н. NaOH и выделяют CH_3COOH 0,2 *г* **VI** · 0,5H_2O, т. пл. > 300°. В 200 *мл* ледяной воды вносят (10 мин.) 2 *г* 2,4-дихлор-5-нитропиримидина (**VIII**) в 10 *мл* ацетона и (30 мин.) 3 *мл* бензиламина (**IX**) в 10 *мл* воды, продукт р-ции кипятят 5 мин. с 50 *мл* 2 н. NaOH, отделяют 2,4-дибензиламино-5-нитропиримидин (X), т. пл. 178—180° (из сп.); из фильтрата CH_3COOH выделяют 1,3 *г* 4-бензиламино-2-окси-5-нитропиримидина, т. пл. 225—228° (из сп.); его гидрируют в горячем спирте со скелетным Ni (3 часа, 4 *ат*) и получают **Iб**, т. пл. 218—223° (разл.; из водн. сп.). Смесь 0,2 *г* **Iб** в 50 *мл* спирта с 0,12 *г* **III** в 20 *мл* спирта кипятят 30 мин., отделяют 0,03 *г* **IV**, из фильтрата получают 0,06 *г* **IIб** · H_2O, т. пл. 240° (разл.). Из 0,1 *г* **Iб** и диацетила (**XI**) в спирте образуется 0,06 *г* IIв, т. пл. 240° (разл.; из сп.). Р-р 0,55 *г* **VIII** в 30 *мл* теплого C_6H_6 и 2 *мл* **IX** дают 1,55 *г* **X**. 0,2 *г* **X** гидрируют в 70 *мл* спирта (скелетный Ni), фильтрат кипятят 10 мин. с 0,2 *мл* CH_3COOH и 0,04 *г* **III**, обрабатывают 2 *мл* насыщ. р-ра $KHCO_3$ в 70 *мл* воды, отгоняют спирт и $CHCl_3$ извлекают **IIг** · 0,5H_2O; из 0,3 *г* **X** и 0,2 *мл* **XI** получают 0,2 *г* **IIд**, т. пл. 181—185° (разл.). Кипячение 0,4 *г* 4-хлор-6-метиламино-5-аминопиримидина и 0,44 *г* *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ в 20 *мл* спирта приводит к 4-хлор-6-метиламино-5-*n*-нитробензилиденаминопиримидину, т. пл. 198—200° (из этилацетата). При нагревании 20 мин. 0,15 *г* **Iб** с 0,2 *мл* $OHCC(OC_2H_5)_2$ в 15 *мл* спирта получают 8-бензил-7,8-дигидро-2-окси-7-оксоптеридин, т. пл. 238—240° (из сп.), последний не мог быть получен окислением **IIб** водн. р-ром $KMnO_4$ при 60—70°. Не удалось получить **Iб** из 4-бензиламино-2-оксипиримидина (**XII**) р-цией с *n*-$ClC_6H_4N{=}NCl$; **XII** с т. пл. 213—217° (разл.; из сп.) выделен при pH 8—9 из р-ции 13 *г* 4-бензиламино-2-меркаптопиримидина (**XIII**) с 10 *г* $ClCH_2COOH$ и 72 *мл* воды (100°, 40 мин.) и затем с 67 *мл* 10 н. HCl (~100°, 3 часа); XIII получен из 10 *г* 2,4-димеркаптопиримидина и 50 *мл* **IX** (90°, 3 дня), выход 13,5 *г*, т. пл. 249—253° (разл.; из сп.). Е. Головчинская

50389. Синтезы возможных противораковых средств. IX. 9-этил-6-замещенные пурины. Монтгомери, Тэмпл (Synthesis of potential anticancer agents. IX. 9-ethyl-6-substitutedpurines. Montgomery John A., Temple Carroll, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5238—5242 (англ.)

На основании обнаруженной ранее активности 6-хлор-9-метилпурина и некоторых других производных 9-метилпурина против эксперим. опухолей синтезирован ряд производных 9-этилпурина (I), замещ. у $C_{(6)}$ различными остатками, по следующей схеме: 5-амино-4,6-дихлорпиримидин (II) + $C_2H_5NH_2$ → 5-амино-4-этиламино-6-хлорпиримидин (III); III + + $(C_2H_5O)_2CHCOOCH_3$ (IV) → 6-хлор-I (V). Обнаружено, что нагревание **V** с 0,1 н. NaOH или 0,1 н. HCl приводит к образованию устойчивого к кипящей щелочи 6-окси-I (**VI**); этим **V** и **VI** отличаются от других пуринов, замещ. у $N_{(9)}$ различными, особенно сахарными, остатками, которые легко расщепляются разб. щелочами в имидазольной части молекулы. Влияние HO-группы у $C_{(6)}$ иллюстрируется тем, что **I**, в отличие от **VI**, расщепляется при кипячении с 0,1 н. NaOH 16 час. с образование 5-амино-4-этиламинопиримидина. Исследование УФ- и ИК-спектров производных **I** и их сравнение со спектрами незамещ. пуринов показывает некоторые отличия, связанные в основном с отсутствием у $N_{(9)}$ способного к диссоциации H. Кроме того, все производные **I** отличаются большей растворимостью в воде и в органич. р-рителях и более низкими т-рами плавления. Гидрируют 1,5 *г* **III** в 50 *мл* воды (0,5 *г* 5%-ного Pd, 1 *г* MgO, 3,5 часа), упаривают, извлекают $CHCl_3$, р-р остатка в 50 *мл* 2,5%-ного р-ра Na_2CO_3 упаривают в вакууме, извлекают метилизобутилкетоном (**VII**) 5-амино-4-этиламинопиримидин (**VIII**), выход 65,5%, т. пл. 196—198° (из бзл.-сп.). Нагревание р-ра 135 *мг* **VIII** в 2 *мл* **IV** (120°, 1 час, возгонка при 60°/0,3 *мм*) приводит к **I**, выход 48,5%, т. пл. 52—53°. Его получают также гидрированием 80 *мг* **V** в 10 *мл* 50%-ного спирта (40 *мг* 5%-ного Pd/C, 50 *мг* MgO, 1 *ат*, 17 мин.), выход 51%. Кипятят 1 час р-р 500 *мг* **V** и 208 *г* $CS(NH_2)_2$ в 7 *мл* абс. спирта, выход 6-меркапто-I (**IX**) 84%, т. пл. 333—338° (разл.; осаждают CH_3COOH из р-ра в 1 н. NaOH). Размешивают 1 час 300 *мг* **IX** и 210 *мг* $(CH_3)_2SO_4$ с р-ром 66,5 *мг* NaOH в 10 *мл* воды, из фильтрата извлекают эфиром 6-метилмеркапто-I, выход 51%, т. пл. 116—118° (возгонка при 85°/0,2 *мм*). Из р-ра 4 *г* **II** в 50 *мл* 11%-ного спирт. р-ра $C_2H_5NH_2$ (125—130°, 6 час., автоклав из нержавеющей стали, упаривание в вакууме, обработка 560 *мл* C_6H_6) получают **III**, выход 83%, т. пл. 148—149° [из бзл.-целлосольв C (**X**)]. Р-цией с избытком **IV** (120°, 5 час.) его превращают в **V**, выход 53%, т. пл. 81—84° (из **X**). Р-р 1 *г* **V** в 10 *мл* 0,1 н. HCl кипятят 2 часа, получают **VI** · HCl, выход 83%, т. пл. 233—236° (разл.); **VI**, т. пл. 263—265° (разл.; из **VII**). Нагреванием 500 *мг* **V** с 50 *мл* р-ра NH_3 в спирте, насыщ. при 0° (110°, 16 час., автоклав), и извлечением упаренного продукта р-ции C_6H_6 получают 6-амино-I, выход 70%, т. пл. 194—195°. 500 *мг* **V** частями вносят в 2,5 *мл* безводн. N_2H_4, через 30 мин. упаривают и извлекают кипящим C_6H_6 6-гидразино-I, выход 70%, т. пл. 160—162°. Из 500 *мг* **V** и 10 *мл* 25%-ного $(CH_3)_2NH$ (кипячение 1 час) извлекают эфиром 6-диметиламино-I, выход 73%, т. пл. 82—84° (из **X**). Кипятят 2 часа 500 *мг* **II** с 10 *мл* *н*-$C_4H_9NH_2$, эфиром выделяют 6-*н*-бутиламино-I, выход 57%, т. кип. 164°/0,1 *мм*, т. пл. 60—61,5°; хлоргидрат, т. пл. 176—178° (из **VII**). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 50534. Е. Головчинская

50390. Синтезы возможных противораковых средств. X. 2-фтораденозин. Монтгомери, Хьюсон (Synthesis of potential anticancer agents. X. 2-fluoro-

adenosine. Montgomery John A., Hewson Kathleen), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4559 (англ.)

В связи с противораковой активностью, обнаруженной у фторпиримидинов, синтезированы 2-фтораденозин (I) и 2-фторпурин (II). I задерживает рост опухоли (HE2) в конц-ии 10^{-8} *г/мл*; $5 \cdot 10^{-8}$ *г/мл* I препятствует росту клеток почек обезьяны. Азасерин и 6-диазо-5-оксо-L-норлейцин активны для этих же тканей в конц-ии 10^{-7} *г/мл*. Р-р 360 *мг* $NaNO_2$ в 2,4 *мл* воды при —10° и перемешивании добавляют к 846 *мг* 2,6-диаминопурин-рибозида в 9,6 *мл* 48%-ной HBF_4. Р-р перемешивают при т-ре от —10 до 0° 15 мин., охлаждают до —20° и нейтрализуют 50%-ной NaOH, сгущают в вакууме и остаток хроматографируют на целите (C_4H_9OH : вода), выход I 8,7%, т. пл. 200° (разл.; из абс. сп.), $[\alpha]^{26}D$ —60,3 ± 11,1° (0,127% в сп.). Аналогично из 2-аминопурина (850 *мг*) получают II, выход 41%, т. пл. 216 (разл.). Р. Грачева

50391. Синтез и реакции 2-фенил-5,5′-диметил-4,4′-триазолофуразана. Джамманко, Фабра (Sintesi e comportamento reattivo del 2-fenile-5-5′-dimetile-4-4′-triazolo-furazano. Giammanco Lorenzo, Fabra Iole), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 7-8, 852—856 (итал.)

Диоксим 2-фенил-5-пирувил-1,2,3-триазола при 12-часовом кипячении с 20%-ным NaOH превращается в 2-фенил-5-метил-4-(5′-метилфуразонил-4′)-1,2,3-триазол (I), т. пл. 123° (из сп.). Конц. HNO_3 нитрует I при 100° в 2-динитрофенилпроизводное, т. пл. 154—156° (из сп.); со смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,52) как при нагревании, так и при 20°, образуется 2-тринитрофенилпроизводное I, т. пл. 215° (из CH_3COOH). Бромирование I в CH_3COOH дает 2-бромфенил-5-метил-4-(5′-метилфуразонил-4′)-1,2,3-триазол, т. пл. 163° (из сп.). Д. Витковский

50392. Приготовление α-морфолиноакрилонитрила. Темин (Preparation of α-morpholinoacrylonitrile. Temin Samuel C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1714—1715 (англ.)

Разработан новый упрощенный метод получения α-морфолиноакрилонитрила (I), пригодный для применения к другим вторичным аминам. К 0,5 моля диметилхлорацеталя прибавляют 80 *мл* 0,75 н. HCl, нагревают (80°) и перемешивают до получения светлого р-ра (15 мин.). Добавляют р-р 0,6 моля хлоргидрата морфолина в 160 *мл* воды и охлаждают $< 10°$. Медленно вводят под поверхность жидкости (охлаждение, перемешивание) 0,6 моля 95%-ного NaCN в 100 *мл* воды, охлаждают ($< 0°$, 2 часа) и прибавляют р-р 0,6 моля NaOH в 60 *мл* воды. Охлаждают еще 1 час и отфильтровывают неустойчивый I, выход 58%, т. пл. 62,5—63,5° (из петр. эф.). П. Соков

50393. Стабильность нитроокисихалконов и -флаванонов. Роль водородной связи. Сешадри, Триведи (Stabilities of nitrohydroxy chalcones and flavanones. Role of hydrogen bonding. Seshadri S., Trivedi P. L.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1633—1636 (англ.)

Наличие нитрогруппы в 2′,4′-диокси-3-нитрохалконе (**Iа**), 2-метокси-(**Iб**), 3-метокси-(**Iв**), 4-метокси-(**Iг**), 3,4-метилендиокси-(**Iд**), 4-метил-(**Iе**), 3,4-бензо-(**Iж**) и 3-нитро-(**Iз**)-2′,4′-диокси-3′-нитрохалконах; 4′-метокси-(**IIа**), 4′,4′-диметокси-(**IIб**)-2′-окси-3′-нитрохалконах; 2′,4′-диокси-5′-нитро-(**IIIа**) и 2′,4′-диокси-5′-нитро-4-метокси-(**IIIб**)-халконах, а также в 2′,6′-диокси-3′-нитрохалконе (**IVа**) и 2-метокси-(**IVб**), 3-метокси-(**IVв**), 4-метокси-(**IVг**) и 3,4-метилендиокси-(**IVд**)-2′,6′-диокси-3′-нитрохалконах оказывает значительное влияние на их способность к циклизации в соответствующие нитрооксифлаваноны: халконы **Iа — д** лишь очень медленно (в течение 6 дней) и в небольшой мере циклизуются кипящей разб. HCl в 7-окси-8-нитрофлаванон (**Vа**), 2′-метокси-(**Vб**), 3′-метокси-(**Vв**), 4′-метокси-(**Vг**) и 3′,4′-метилендиокси-(**Vд**)-7-окси-8-нитрофлаваноны соответственно; **Iе — з** и **IIа, б** вообще не циклизуются в этих условиях, а **IIIа, б** за 6 дней превращаются в 7-окси-(**VIа**) и 7-окси-4′-метокси-(**VIб**)-6-нитрофлаваноны с выходами до 35%; только **IVа — д** циклизуются быстро (4 часа) и с хорошим выходом (80%) в 5-окси-6-нитрофлаванон (**VIIа**) и 2′-метокси-(**VIIб**), 3′-метокси-(**VIIв**), 4′-метокси-(**VIIг**) и 3′,4′-метилендиокси-(**VIIд**)-5-окси-6-нитрофлаваноны. При гидролизе флаванонов кипящей смесью спирта и конц. HCl (1 : 1) наблюдается обратное соотношение: **Vа — д** полностью гидролизуются в **Iа — д** за 15 мин.; **VIа, б** гидролизуются в **IIIа, б** лишь частично в течение 1 часа, а **VIIа — д** совсем не гидролизуются. При нагревании с 5%-ным р-ром NaOH все нитрооксифлаваноны гидролизуются быстро. Описанные различия при циклизации нитрооксихалконов объясняются стабилизирующим влиянием внутрикомплексных связей в случаях **Iа — з** и **IIа, б**, а также влиянием заместителей. Исходные 2,4-диокси-(**VIII**) (т. пл. 103°) и 2,6-диокси-(т. пл. 119°)-3-нитроацетофеноны получены ацетилированием по Фриделю—Крафтсу 2-нитро- и 4-нитрорезорцинов; 2-окси-4-метокси-3-нитро-(т. пл. 211—212°) и 2,4-диокси-5-нитро-(т. пл. 142°)-ацетофеноны — метилированием **VIII** $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне или нитрованием резацетофенона соответственно. К холодной равномолекулярной смеси соответствующего ацетофенона (**IX**) и ароматич. альдегида в спирте (2 *мл* на 1 *г* **IX**) приливают р-р KOH (2 *г* KOH в 7 *мл* воды на 1 *г* **IX**), оставляют на 6 дней при 30° и выделяют (всюду указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Iа**, 20, 173 (из сп.); **Iб**, 25, 192 (из CH_3COOH); **Iв**, 20, 172 (из бзл.); **Iг**, 25, 215—216 (из CH_3COOH); **Iд**, 25, 218 (из CH_3COOH); **Iе**, 20, 175 (из бзл.); **Iж**, 5, 225 (из CH_3COOH); **Iз**, 5, 227 (из $C_6H_5NO_2$); **IIIа**, 60, 188—189 (из бзл.); **IIIб**, 60, 160—162 (из бзл.). Аналогично, но в течение 24 час. и применяя 2 *г* KOH в 2 *мл* воды, получают **IIа**, 60, 232 (из CH_3COOH), и **IIб**, 60, 223—225 (из CH_3COOH), а с 2 *г* KOH в 5 *мл* воды (24 часа) получают **IVа**, 15, 163—165 (из бзл.); **IVб** (9 час.), 15, 175—176 (из бзл.); **IVв** (9 час.), 15, 140—141 (из бзл.); **IVг**, 20, 165 (из бзл.), и **IVд**, 25, 182 (из CH_3COOH). Кипятят р-р халкона в 3%-ной водно-спирт. HCl и выделяют (перечисление прежнее): **Vа**, 35, 184 (из сп.); **Vб**, 3, 181—183 (из бзл.); **Vв**, 5, 174—175 (из бзл.); **Vг**, 5, 163—165 (из бзл.); **Vд**, 2, 172—173 (из бзл.); **VIа**, 35, 154—156 (из бзл.); **VIб**, 15, 172 (из бзл.); **VIIа**, 80, 155—156 (здесь и далее из сп.-этилацетата); **VIIб**, 80, 181—183; **VIIв**, 80, 142—143; **VIIг**, 80, 148; **VIIд**, 80, 169—171. Л. Щукина

50394. Орсеиновые красители. Сообщение III. К строению орсеинового красителя. Муссо, Маттис, Беккен, Кремер (Über Orceinfarbstoffe. III. Mitteilung. Zur Konstitution der Orceinfarbstoffe. Musso H., Matthies H.-G., Beecken H., Krämer H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 5, 178 (нем.)

Орсеиновый краситель неизвестного строения, образующийся в результате самоокисления 3,5-диокситолуола (орсина) (I), в водн. NH_3 был разделен хроматографически на 12 компонентов (К), из которых 7 являлись главными К (ГК). Кроме ранее известных 5 ГК (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 13296) выделены в кристаллич. виде и характеризованы остальные два ГК. Изучение ГК, построенное на исследовании спектральных данных и пространственных отношений, а также на хим. р-циях, позволило пролить свет на их строение, разделить все К на три группы и дать им названия. Это изучение показало, что в основе всех К лежит 7-окси- или 7-амино-4,5-диметил-

феноксазон-2, связанный в положении 3 или 3 и 6 с положениями 2 одного или двух остатков I [образование триацетатов или пентаацетатов из К в результате их ацетилирования $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$]. Установлено также наличие *цис-* и *транс*-изомерии и существование двух диастереоизомерных пар. К 1-й группе отнесены ГК, замещ. одним остатком I, ко 2-й *цис*-рацематы ГК, связанных с двумя I, к 3-й соответствующие *транс*-рацематы. Некоторые ГК превращены при действии воздуха и щелочи в побочные К.

Е. Головчинская

50395. **Орсеиновые красители. Сообщение IV. Противоточное распределение и распределительная хроматография.** Муссо, Беккен (Über Orceinfarbstoffe. IV. Mitteilung. Craig-Verteilung und Verteilungschromatographie. Musso Hans, Beecken Hermann), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1808—1814 (нем.)

С целью доказательства однородности 7 кристаллич. компонентов орсеина (см. пред. реф.) сравнивались вычисленные и измеренные кривые, полученные методом противоточного распределения (ПТР); приведены кривые и подробности опытов. Все компоненты орсеина оказались однородными. В препаративной работе распределительная хроматография значительно эффективнее метода ПТР (напр., 1 *см* колонны с порошком целлюлозы соответствует 200—600 теоретич. ступеням ПТР).

В. Быховский

50396. **Орсеиновые красители. Сообщение V. ИК- и УФ-спектры окси- и аминозамещенных феноксазонов.** Муссо, Маттис (Über Orceinfarbstoffe. V. Mitteilung. IR- und UV-spektren Hydroxy- und Aminosubstituierter Phenoxazone. Musso Hans, Matthies Hans-Georg), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1814—1827

Изучены ИК-, УФ- и видимые спектры многих замещ. феноксазонов и некоторых соединений с хинонимииной структурой (приведены кривые и данные). Для компонентов орсеина (РЖХим, 1958, 13296) подтверждена феноксазоновая структура. ИК-спектры таких в-в имеют три характерные полосы в интервале 6,0—6,5 μ. Сдвиг длинноволновых полос видимого спектра под влиянием к-т и щелочей зависит от положения HO- и NH_2-групп в молекуле; этот сдвиг особенно характерен для замещения при $C_{(7)}$ и объяснен появлением мезомерных ионных структур в определенных интервалах pH.

В. Быховский

50397. **Орсеиновые красители. Сообщение VI. Строение α-, β- и γ-аминоорсеина.** Муссо, Беккен (Über Orceinfarbstoffe. VI. Die Konstitution von α-, β- und γ-Aminoorcein. Musso Hans, Beecken Hermann), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2190—2196 (нем.)

На основании ИК- и УФ-спектров установлено, что основным остовом молекул α-аминоорсеина (I) является 7-аминофеноксазон-2, в положении 4 и 5 которого находятся CH_3-группы, что доказано образованием орсеина при самоокислении орсина. Образование триацетата показывает наличие в I трех ацетилируемых групп. Отсюда следует, что I является 7-амино-4,5-диметил-6-(4,6-диокси-*o*-толил)-феноксазоном-2. Установлено также, что β-(II) и γ-аминоорсеины (III) представляют атропизомерные формы 7-амино-4,5-диметил-3,6-*бис*-(4,6-диокси-*o*-толил)-феноксазона-2, которые можно разделить хроматографически. 64,8 *мг* I в 2 *мл* абс. C_5H_5N (IV) и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, освобожденного от CH_3COOH, сохраняют при 20° 24 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток выпаривают три раза с небольшим кол-вом C_6H_6 в вакууме, остаток в 3 *мл* C_6H_6 хроматографируют на колонне из гипса сначала с C_6H_6, C_6H_6-$CHCl_3$, 1 : 1, и затем с чистым $CHCl_3$, извлекают 1%-ным этилацетатом, содержащим $CHCl_3$, выпаривают р-ритель в вакууме, полученный лак растворяют в 2 *мл* C_6H_6, осторожно прибавляют 5 *мл* циклогексана (V) при 20°, получают ацетат I, выход 36%, т. пл. 218—219,5° (разл.). 100 *мг* II в 2 *мл* IV с 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ ацетилируют при 20°, выделяют ацетат II, выход 83%, т. пл. 240—242° (разл.; из C_6H_6-V или толуола). Аналогично из III получают ацетат III, выход 86%, т. пл. 198—200° (разл.; из C_6H_6-V или толуола). Около 0,1 ммоля ацетата в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 50 *мг* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ гидрируют при 25° до прекращения поглощения H_2. Если прибавить (в случае ацетата I) при отсутствии O_2 IV, то получают лейкоацетат, который быстро разлагается на воздухе. 2 *мг* чистого II или III нагревают с 1 *мл* свежеперегнанного глицерина в токе чистого N_2, при 210° через 2 часа устанавливается равновесие II ⇄ III (1 : 1). При проведении р-ции в присутствии воздуха увеличивается кол-во продукта разложения.

Ю. Розанова

50398. **Изучение мезоионных соединений. V. Относительно образования мезоионного цикла и нового типа циклизации.** Като, Хасимото, Ота (Kato Hiroshi, Hashimoto Mutsuko, Ohta Masaki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 5, 707—713 (японск.)

N-нитрозоанилиноацетонитрил и его α-метил- и α-фенилзамещ. $C_6H_5N(NO)CHRCN$ (I R = H, CH_3, C_6H_5) под

R NR'
C_6H_5N N—C II

действием HCl (газ) циклизуются в мезоионные соединения, давая хлоргидраты 3-фенилсидонимида и его 4-метил- и 4-фенилзамещенных (II хлоргидраты, R = = H, CH_3 или C_6H_5, R' = H). С водн. HCl II (R = R' = = H) (III) не реагирует, а при обработке $NaHCO_3$ дает анилиноацетонитрил (IV). С $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5COCl и HNO_2 III дает N-ацето-, N-бензоил- и нитрозопроизводные (II R = H, R' = CH_3CO, C_6H_5CO, NO). Из II (R = = CH_3 и C_6H_5, R' = H) тоже получают нитрозопроизводные II (R = CH_3 и C_6H_5, R' = NO). II (R = H, R' = = $COCH_3$) с Br_2 дает 4-бромпроизводное (II R = Br, R' = CH_3CO), а с $HgCl_2$ — 4-хлормеркурпроизводное (II R = HgCl, R' = CH_3CO). N-ацетиланилиноацетонитрил при действии HCl (газ) не циклизуется, а превращается в хлоргидрат анилинацетамида, т. пл. 194—195°; N-ацетил-N-фенилглицин при действии $(CH_3CO)_2O$, конц. H_2SO_4, CH_3COCl и $SOCl_2$ тоже не циклизуется. N-нитрозо-N-*n*-толуолсульфаминоуксусная к-та (получают из *n*-толуолсульфаминоуксусной к-ты и HNO_2) с $(CH_3CO)_2O$ превращается в N-ацетил-N-*n*-толуолсульфаминоуксусную к-ту, т. пл. 146°. Из IV при действии HNO_2 получают I (R = H), выход 88%. Из замещ. IV также получают I (R = CH_3), т. пл. 187° (разл.; из сп.), и I (R = C_6H_5), выход 78%, т. пл. 60° (из CH_3OH). Р-р 10 *г* I (R = H), в 150 *мл* CH_3OH насыщают HCl (газ) и оставляют на 24 часа, получают III, выход 75%; гидрат хлоргидрата, т. пл. 184° (разл.; из воды); пикрат, т. пл. 190°; бромгидрат, т. пл. 180° (разл.; из сп.). II (R = CH_3, R' = H), выход 60%; хлоргидрат, т. пл. 214° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 158—159° (разл.), II (R = C_6H_5, R' = H), выход 85%; хлоргидрат, т. пл. 205° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 199°. Из 3 *г* III, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 1,5 *г* CH_3COOK получают II (R = H, R' = CH_3CO), выход 72%, т. пл. 164° (разл.; из сп.). Из 1 *г* III в 30 *мл* разб. спирта с 0,6 *мл* C_6H_5COCl и 0,8 *г* $NaHCO_3$ через 24 часа при 20° получают II (R = = H, R' = C_6H_5CO), выход 54%, т. пл. 169° (разл.; из сп.). К 0,5 *г* III в 3 *мл* воды при охлаждении добавляют р-р 0,16 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды и оставляют на

24 часа. Получают II (R = H, R′ = NO), выход 73%, т. пл. 134° (разл.; из воды). Аналогично получают II (R = CH_3, R′ = NO), выход 57%, т. пл. 140° (разл.), и II (R = C_6H_5, R′ = NO), выход 60%, т. пл. 131° (разл.). К суспензии 0,5 *г* II (R = H, R′ = CH_3CO) и 1 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* эфира добавляют 0,14 *мл* Br_2, получают 0,3 *г* II (R = Br, R′ = CH_3CO), т. пл. 234° (из сп.). Р-р 0,3 *г* II (R = H, R′ = CH_3CO), 0,4 *г* $HgCl_2$ и 0,5 *г* CH_3COONa в 30 *мл* 50%-ного CH_3OH оставляют на 24 часа. После упаривания в вакууме получают 0,55 *г* II (R = HgCl, R′ = CH_3CO), т. пл. 199° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 32516. Н. Швецов

50399. Изучение мезоионных соединений. VI. Продукты присоединения фенилазида к фенилимиду малеиновой кислоты и к толухинону. Ота, Като (Ohta Masaki, Kato Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1400—1403 (японск.)

N-фенилимид малеиновой к-ты (I) и фенилазид (II) дают аддукт (РЖХим, 1956, 71740), который при нагревании превращается в N-фенилимид 1-фенилэтилениминдикарбоновой-2,3 к-ты (III) и в N-фенилимид анилиномалеиновой к-ты (IV). С гидразингидратом III дает гидразид анилида 1-фенилэтилениминодикарбоновой-2,3 к-ты (V), а при обработке HCl-к-той превращается в α-анилино-β-хлор-N-фенилсукцинимид (VI), который при действии щелочи дает IV. Из III при действии водн. щелочи образуется моноамид 1-фенилэтилениминдикарбоновой-2,3 к-ты (VII), который при обработке $(CH_3CO)_2O$ превращается в III. С 1 молем Br_2 III дает дибромид (VIII) неизвестного строения, при бромировании IV получают N-фенилимид N-(броманилино)-малеиновой к-ты (IX). В результате нагревания 5 *г* II с 5 *г* толухинона (в 15 *мл* C_6H_6, 50°, 20 час. или в $CHCl_3$ 5 час., кипячение) получают 1 *г* аддукта с т. пл. 210°. При нагревании II с малеиновым ангидридом из продуктов р-ции выделяют только моноамид малеиновой к-ты. 3,5 *г* I и 2,5 *г* II в 60 *мл* этилацетата кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель в вакууме и нагревают 30 мин. при 140°. Получают 3,5 *г* III, т. пл. 126° (из сп.), и 0,12 *г* IV, т. пл. 233° (из бзл.). К 0,2 *г* III добавляют 2 *мл* 80%-ного гидразингидрата и 5 *мл* спирта, кипятят 1 час и разбавляют водой. Получают 0,22 *г* V, т. пл. 158° (из бзл.). Кипятят 30 мин. 0,2 *г* III с 5 *мл* 10%-ной HCl. Получают 0,3 *г* VI, т. пл. 164° (из сп.). Оставляют 0,05 *г* VI в 5 *мл* 10%-ного NaOH на 30 мин. Получают 0,03 *г* IV. Растворяют 0,2 *г* III в 5 *мл* 10%-ного NaOH, выпадает 0,1 *г* VII, т. пл. 159—160° (из разб. сп.). 0,1 *г* VII нагревают 1 час при 100° с $(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa, получают 0,05 *г* III. К р-ру 0,27 *г* III в 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,05 *мл* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$. После отгонки р-рителя получают 0,32 *г* VIII, т. пл. 160° (из бзл.-бзн.). Из 0,27 *г* IV аналогично получают 0,17 *г* IX, т. пл. 191—192° (из бзл.). Н. Швецов

50400. Синтезы гетероциклических азотсодержащих соединений. IV. Производные 5-аминотиазола. 4. Такахаси, Ногава (Takahashi Torizo, Nogawa Shintaro), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 458—462 (японск.; рез. англ.)

Конденсациейкарбонилсульфида с аминоапетонитрилом и ароматич. альдегидами (*о*- и *м*- и *п*-нитробензальдегидами, вератровым альдегидом, пипероналем (I), 2,4-дихлорбензальдегидом, 1-нафтальдегидом, фурфуролом (II) и 3-пиридинальдегидом) синтезированы

III R′ = OH, R″ = H, IV R″ = H, V R′ = SH, R″ = C_6H_5; VI R″ = C_6H_5

5-арилиденамино-2-тиазололы (III). Получены следующие III (приведено R, выход в %, т. пл. в °С (разл.)): *о*-$NO_2C_6H_4$, 60,6, 231; *м*-$NO_2C_6H_4$, 84,1, 267—268; *п*-NO_2-C_6H_4, 75,9, 294—296; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 88,4, 231; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, 75,0, 273; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 57,4, 266—266,5; α-$C_{10}H_7$, 92,7, 261—263; α-фурил, 73,0, 245—246,5; β-пиридил, 45,4, 296. Обработка III галоидалкилами в присутствии C_2H_5ONa приводит к образованию 2-алкокси-5-арилиденаминотиазолов (IV). Получены следующие IV (приведены R,R′, выход в %, т. пл. в °С): 2,4-$Cl_2C_6H_3$, CH_3O, 75, 260—261; α-$C_{10}H_7$, CH_3O, 86, 227—229; α-$C_{10}H_7$, C_2H_5O, 53, 202—204,5; α-фурил, CH_3O, 79, 200—202; α-фурил, C_2H_5O, 68, 207—208; α-фурил, C_3H_7O, 60, 191,5—192,5; α-фурил, C_4H_9O, 50, 175; β-пиридил, CH_3O, 72, 224—225; β-пиридил, C_2H_5O, 51, 208—209,5. Присоединением *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, анисового альдегида, ванилина, II или I к 4-фенил-5-амино-2-тиазолтиолу синтезированы соответствующие 4-фенил-5-арилиденамино-2-тиазолтиолы (V). Получены следующие V (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 80,2, 262; α-фурил, 91,3, 201—203; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 95,3, 244; 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3$, 82,0, 210; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, 96,6, 244—246. Конденсацией Na-солей V с галоидными алкилами и арилами синтезированы соответствующие тиофены (VI). Получены следующие VI (приведены R,R′, выход в %, т. пл. в °С): *п*-$(CH_3)_2$-NC_6H_4, CH_3S, 92, 155—157; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, C_2H_5S, 84, 141—143; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, C_3H_7S, 65, 84—86; *п*-$(CH_3)_2$-NC_6H_4, *изо*-C_3H_7S, 70, 130—131; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, C_4H_9S, 48, 121—122; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, C_3H_5S, 67, 135—136,5; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $C_6H_5CH_2S$, 89, 171—173; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, HOC_2H_4S, 41, 148—149; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $CH_3OC_2H_4S$, 44, 95—96,5; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $C_2H_5OC_2H_4S$, 38, 107—108; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $C_4H_9OC_2H_4S$, 40, 68—69; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $C_2H_5O_2CCH_3S$, 43, 128—130; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, NH_2OCCH_2S, 94, 190,5—191; α-фурил, CH_3S, 75, 88—90; α-фурил, C_2H_5S, 68, 70—72; α-фурил, C_4H_9S, 71, 63—64; α-фурил, C_3H_5S, 60, 69—71; α-фурил, $C_6H_5CH_2S$, 81, 115—117; α-фурил, $C_2H_5O_2CCH_2S$, 53, 91—91,5; α-фурил, H_2NOC-CH_2S, 70, 177,5—179; *п*-$CH_3OC_6H_4$, CH_3S, 87, 104—105,5; *п*-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5S, 67, 76—78; 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3$, CH_3S, 67, 128—129; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, CH_3S, 79, 151,5—152; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_3H_5S, 48, 135—137; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_3H_7S, 45, 105—106; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, *изо*-C_3H_7S 50, 113—114; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_4H_9S, 51, 103—104,5; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_3H_5S, 62, 136,5—137,5; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, $C_6H_5CH_2S$, 75, 134—134,5; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, HOC_2H_4S, 60, 114—115; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, $CH_3O \cdot C_2H_4S$, 53, 84,5—85,5; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, $C_2H_5OC_2H_4S$, 37, 93—95; 3,4-(CH_2O_2)-C_6H_3, $C_4H_9OC_2H_4S$, 40, 91—92; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, $C_2H_5O_2C$-CH_2S, 45, 135—136; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, H_2NOCCH_2S, 66, 181—182,5; 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_2H_5OOCS, 51, 131—132,5 Приведены данные туберкулостатич. активности III. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 36210. Т. Краснова

50401. Тиазолиевые соли как катализаторы ацилоиновой конденсации. Даунс, Сайкс (Thiazolium salts as catalysts in the acyloin condensation. Downes J. E., Sykes P.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1095—1096 (англ.)

Приведены доказательства в поддержку предложенного ранее (РЖХим, 1958, 4469) механизма декарбоксилирования витамином B_1 (I) пировиноградной к-ты (II) с первоначальным удалением протона из положения 2 тиазольной части молекулы. Авторы нашли, что ряд тиазолиевых солей $CH_3C{=}CHSCR'{=}N^+R \cdot X^-$ (III R′ = CH_3) лишены активности (А) в опытах декарбоксилирования II (Mizuhara и др., Proc. Japan. Acad., 1951, 27, 302), в то время как III (R′ = H) активны. Декарбоксилирование проводили при нагревании трех образцов II (34°, 40 час.) с III в присутствии CH_3CHO при pH 8,4. Ацетоин определяли по описанному методу (Westerfeld, J. Biol. Chem., 1945, **161**, 495). Уменьшение А при метилировании I авто-

ры объясняют пространственными затруднениями, а отсутствие А у I (OH вместо NH_2) — образованием внутримолекулярной водородной связи. Причину высокой подвижности атома H в положении 2 тиазолия авторы объясняют с точки зрения теории резонанса. Подвижностью 2-H-атома тиазолия авторы объясняют также сочетание I и III ($R = C_6H_5CH_2$, $R' = H$) с диазосоединениями. Приводится A III (в порядке следования R, R′, X, кол-во образовавшегося ацетоина в γ A): I (хлоргидрат), 1775, 100; **$C_6H_5CH_2$, H, Cl, 710, 40;** $C_6H_5CH_2$, CH_3, Br, 0, 0; $CH_2=CHCH_2$, H, Br, 345, 19; $CH_2=CHCH_2$, CH_3, Br, 0, 0; C_6H_5, H, J, 135, 8; C_6H_5, CH_3, J, 0, 0.

Р. Окунев

50402. **О тиазолах. XXXV. Новый синтез тиазолальдегидов-2.** **Бейер, Хесс, Либенов** (Über Thiazole. XXXV. Eine neue Synthese von Thiazol-2-aldehyden. Beyer Hans, Hess Ulrich, Liebenow Walter), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2372—2378 (нем.)

Синтезированы с небольшими выходами тиазолальдегид-2 (I), 5-метил-I (Ia) и 4,5-диметил-I (Iб) из соответствующих 2-аминотиазолов (II) путем их диазотирования, взаимодействия солей тиазол-2-диазония и их 4- или 4,5-замещ. с $CH_2=NOH$ (III) в присутствии катализатора ($CuSO_4/NaHSO_3$) с последующим гидролизом образовавшихся тиазолальдоксимов-2 (IV). Этот метод (см. РЖХим, 1955, 18692) оказался применимым не для всех II; некоторые из них (напр., 4-метил- и 4-фенил-II) при действии HNO_2 не образуют солей диазония, а нитрозируются у $C_{(5)}$. Если проводить диазотирование в HCl, одновременно имеет место р-ция Зандмейера с образованием 2-хлортиазола (V); поэтому в H_2SO_4 получается несколько более высокий выход I. В обоих случаях происходит выделение серо-зеленого в-ва с колеблющимся в разных опытах содержанием Cu, которое может представлять собой смесь промежуточных (Cu^+ и Cu^{2+}) комплексов с III и IV; из нее при подкислении и перегонке с паром удается дополнительно выделить малое кол-во I. Высказаны некоторые теоретич. соображения о механизме р-ции образования I из II. Полученные I характеризованы в виде фенилгидразонов (ФГ) семикарбазонов (СК), тиосемикарбазонов (ТСК) и $\overline{SCR'=CRN=}CCH=NNH\overline{C=NCR''=CR'''S}$ (VI где: а $R = R''' = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$; б $R = R' = R'' = R''' = CH_3$). ТСК не обнаружили заметного угнетающего действия на рост возбудителя туберкулеза. Все I получены диазотированием 0,1 моля соответствующего II в 100 *мл* 5 н. H_2SO_4 (—10°, 6,9 *г* $NaNO_2$), вливанием р-ра соли диазония в смесь из 10%-ного р-ра III [полученного нагреванием 12,3 *г* $NH_2OH \cdot 0,5\,H_2SO_4$ или 10,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ с 4,5 *г* параформа в 68 *мл* воды, добавлением к прозрачному р-ру 21 *г* CH_3COONa (VII) и кипячением 10 мин. 500 *мл* воды, 5 *г* $CuSO_4$/0,8 *г* $NaHSO_3$ и 70 *г* VII при т-ре < 20°. Отделяют комплекс, подкисленный фильтрат кипятят 1 час с 96 *г* $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, отгоняют с паром I (извлекают эфиром из нейтр. погона). При диазотировании II в 5 н. HCl вместо 5 н. H_2SO_4 в погоне, до его нейтр-ции, выделяется в виде масла V, выход 20%, т. кип. 144°. В этом случае выход незамещ. I не превышает 8%. ФГ получены нагреванием (5 мин.) 0,01 моля I в 20 *мл* спирта, содержащего 0,1 *мл* лед. CH_3COOH с 1,08 *г* $C_6H_5NHNH_2$; ТСК получены кипячением (1 час) 0,01 моля I в 20 *мл* спирта с 1,28 *г* $NH_2NHCSNH_2 \cdot HCl$ в 10 *мл* воды с добавлением 1,4 *г* VII; СК получены нагреванием 0,01 моля I с 1,12 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ и 1,4 *г* VII в 15 *мл* воды и 20 *мл* спирта. Перечислены в-ва, выход в %, т. кип. или т. пл. в °C: I, 10, 36—37/3 *мм*; ФГ, 91, 120 (из водн. сп.); ТСК, 80, 198 (из водн. сп.); Ia, 14,1, 49—50/3 *мм*; ФГ, 83, 133 (из водн. сп.); СК, 70, 209 (из водн. сп.); ТСК, 60, 207 (из водн. сп.); Iб, 13,5, 62/3 *мм*; ФГ, 84,3, 65 (из водн. сп.); СК, 75,6, 214 (из водн. сп.); ТСК, 60,6, 224. VIa получают 2 путями: а) кипячением 1,3 *г* Ia и 1,9 *г* 4-фенилтиазолил-2-гидразина в 25 *мл* спирта, выход 63,2%, т. пл. 184° (из водн. сп.), и б) нагреванием (20 мин.) в 20 *мл* спирта 1 *г* ТСК Ia с 1 *г* $BrCH_2COC_6H_5$. Аналогично может быть получен VIб: а) из 1,4 *г* Iб и 1,42 *г* 4,5-диметилтиазолил-2-гидразина, выход 69,5%, т. пл. 217° (из водн. сп.), и б) конденсацией эквимолярных кол-в ТСК Iб с $CH_3CHBrCOCH_3$. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1958, 21508.

Е. Головчинская

50403. **О тиазолах. XXXVI. Тиазолоины-2,2′ и тиазолилы-2,2′.** **Бейер, Гесс** (Über Thiazole, XXXVI. Thiazoloine-(2.2′) und Thiazolile-(2.2′). Beyer Hans, Hess Ulrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2435—2439 (нем.)

Показано, что тиазолальдегиды-2 (I) под влиянием KCN подвергаются ацилоиновой конденсации с образованием желто-оранжевых тиазолоинов-2,2′ (II), которым на основании ИК-спектров (приведены кривые) и хим. р-ций приписывается структура комплексных ендиолов общей ф-лы $RC(OH)=C(OH)R$ (R — ядро тиазола) с водородными связями между N ядра и H гидроксила. При окислении II переходят в бесцветные дикетоны общей ф-лы RCOCOR (III). В противоположность α-пиридоину II в спирт. р-рах устойчивы к окислению воздухом, а III, в отличие от α-пиридила, не изменяются при облучении УФ-светом. 0,01 моля незамещ. I, 5-метил-I или 4,5-диметил-I в 10 *мл* спирта и 0,1 *г* KCN в 1 *мл* воды коротко (5 мин.) нагревают и при охлаждении получают II [перечисляются заместители, выход в %, т. пл. в °C (из водн. диоксана)]: незамещ., 53, 169; 5,5′-диметил, 63, 194; 4,5, 4′,5′-тетраметил, 63,8, 211. При слабом нагревании II в конц. HNO_3 с последующим добавлением $NaHCO_3$ получают соответствующие III [перечисляются заместители в ядре тиазола, выход в % и т. пл. в °C (из водн. диоксана)]: незамещ., ~100, 154; 5,5′-диметил, 95, 131,5; 4,5,4′,5′-тетраметил, —, 190 (из водн. сп.).

Б. Дубинин

50404. **Исследование алкилирования основаниями Манниха. III. Реакция Манниха 2-ацетамидотиазола.** **Окуда, Огава. IV. Алкилирование оснований Манниха 2-ацетамидотиазола.** **Окуда, Куромия** (Okuda Takachiyo, Ogawa Shozo, Kuromiya Kimiko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 445—447, 448—451 (японск.; рез. англ.)

III. При взаимодействии 2-ацетамидо-4-метил-(I) и 2-ацетамидотиазола (II) с CH_2O и вторичными аминами получены основания Манниха $CH_3CONH\overline{C=NC(CH_3)=C(CH_2NR_2)S}$ (IIIа—г) и $CH_3CONH\overline{C=NCH=C(CH_2NR_2)S}$ (IVа—г) соответственно, где а $NR_2 = N(CH_3)_2$, б $NR_2 = N(C_2H_5)_2$, в $NR_2 = N < (CH_2)_2 > O$, г $NR_2 = N < (CH_2)_5$. Р-ция Манниха I проходит быстро при смешении реагентов без р-рителя, для II требуется нагревание (~100°, 1—2 часа). При алкилировании йодметилата IIIв $NaC(COOC_2H_5)_3$ получен 2-ацетамидо-4-метил-5-(2-триэтоксикарбонилэтил)-тиазол (т. пл. 107°), гидролиз которого приводит с хорошим выходом к 2-амино-4-метил-5-тиазолпропионовой к-те, т. пл. 257°. Для доказательства строения последняя была получена также при конденсации $CH_3CO(CH_2)_3COOC_2H_5$ с $SC(NH_2)_2$. Последовательно перечисляются т. пл. в °C, III и IV и их йодметилатов: IIIа, 138—140, 202—204 (разл.); IIIб, 138—141, 167 (разл.); IIIв, 154—156, 217 (разл.); IIIг, 156—158, 197 (разл.); IVа, 112—115, 209 (разл.); IVб, 131—133, 173

(разл.); **IVв**, 171—173, 198 (разл.); **IVг**, 162—164, 200 (разл.).

IV. Показано, что третичные основания Манниха II и I не способны к прямому С-алкилированию, тогда как их йодметилаты легко реагируют с Na-производными $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, $CH_2(COOC_2H_5)_2$, $CH(COOC_2H_5)_3$ и $CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2$ с образованием 2-(2-ацетамидо-5-тиазолилметил)-ацетоуксусного эфира (т. пл. 128°), 2-(2-ацетамидо-4-метил-5-тиазолилметил)-ацетоуксусного эфира (т. пл. 235°), 2-ацетамидо-5-тиазолилметилмалонового эфира (V) (т. пл. 151°), 2-ацетамидо-5-(2-триэтоксикарбонилэтил)-тиазола (VI) (т. пл. 75—77°), 2-(2-ацетамидо-5-тиазолилметил)-ацетамидомалонового эфира (VII) (т. пл. 233°) и 2-(2-ацетамидо-4-метил-5-тиазолил)-ацетамидомалонового эфира (VIII) (т. пл. 183—185°) соответственно. Рассматривается, что алкилирование йодметилатов оснований Манниха происходит вследствие образования промежуточного резонансно-стабильного катиона, способного к С-алкилированию. Последующим гидролизом V и VI получена 2-аминотиазолпропионовая-5 к-та, т. пл. 210—212°, а VII и VIII получены 3-(2-амино-5-тиазолил)-[т. пл. 270—275° (разл.)] и 3-(2-амино-4-метил-5-тиазолил)-аланин, т. пл. 258—261° (разл.), соответственно. Сообщение II, см. РЖХим, 1957, 57545. М. Линькова

50405. Исследование тиазола. IV. Химия 4,4′-дихлорметил-2,2′-дитиазолила; синтез солей гексаалкил-2,2′-дитиазолил-4,4′-диметилдиаммония. Цзи Юй-фын, Чжу Дин-и (Thiazole research. IV. Character of 4,4′-dichloromethyl-2,2′-dithiazolyl; synthesis of hexaalkyl 2,2′-dithiazolyl-4,4′-dimethyl diammonium salts. Chi Yuoh-fong, Chu Ting-i), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, **6**, № 3, 467—475 (англ.); Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 2, 136—144 (кит.; рез. англ.)

При конденсации дитиооксамида (I) с 1,3-дихлорацетоном (II) в ацетоне получают 4,4′-дихлорметил-2,2′-дитиазолил (III), два атома Cl которого по реакционной способности равны атомам галоида в галоидных алкилах. К р-ру 0,83 моля I и 1,58 моля II в 1 *л* ацетона прибавляют 1 моль осажденного $CaCO_3$, кипятят 16 час., выделяют III, выход 26%, т. пл. 165° (возгонка при 160°/30—50 μ из ацетона). III с различными реагентами образует следующие $SCH{=}C(CH_2X)N{=}C{-}C{=}NC(CH_2X'){=}CHS$ (IV) (перечисляются реагенты, X = X′, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): NaJ в ацетоне, J, 63, 196—197, бзл., CH_3COOK в лед. CH_3COOH, CH_3COO, —, 154, разб. сп.; фталимид K в спирте, $C_6H_4(CO)_2N$, 37, 233, сп.; триэтиламин в C_6H_6, $(CH_3)_3NCl$, 50, разл. при нагревании, сп.-эф.; $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6, $(CH_3)_2N$, 56, не плавится при 300° (дихлоргидрат), сп.; тиомочевина в спирте, $H_2NC(=NH)S$, 67, 250 (разл.), 50%-ный сп.; 1 моль C_6H_5ONa в спирте, X = Cl, X′ = C_6H_5O, —, 186—187, бзл.; C_6H_5OH, KOH в спирте, C_6H_5O, —, 200, бзл.; *п*-крезол, KOH в спирте, *п*-$CH_3C_6H_4O$, 60, 212—213, бзл.; диэтиламины в C_6H_6, $(C_2H_5)_2N$, —, 236—237 (дихлоргидрат, медленное нагревание), 220 (быстрое), —. 0,4 *г* дихлоргидрата 2,2′-дитиазолил-4,4′-диметилпсевдотиомочевины с р-ром KOH кипятят 10 мин., по охлаждении подкисляют HCl (к-той), выпаривают, получают 0,2 *г* IV (X = X′ = SH), т. пл. 123—125° (из разб. сп.). 1,05 *г* дихлоргидрата 4,4′-(N-тетраметилдиаминометил)-2,2′-дитиазолила растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH, отгоняют р-ритель, растворяют в спирте, прибавляют 3 *мл* CH_3J, нагревают (~ 100°, 30 мин.), получают IV [X = X′ = $(CH_3)_3N(J)CH_2$], желтый порошок (из сп.). Р-р 1,3 *г* III в абс. спирте и 2 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ кипятят 2 часа, обрабатывают р-ром KOH в абс. спирте, фильтрат упаривают, прибавляют 3 *мл* C_2H_5J, кипятят 1 час, получают IV [X = X′ = $(C_2H_5)_3N(J)CH_2$—], выход 32%. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 14539. Ю. Розанова

50406. Исследование тиазола. V. Синтез 2-δ-амино-н-бутил-4-N-диэтиламинометилтиазола. Цзи Юй-фын, Цинь Си-юань (Thiazole research. V. Synthesis of 2-δ-amino-*n*-butyl-4-N-diethyl-aminomethyl-thiazole. Chi Yuoh-fong, Tshin Shi-yuan), Кэсюэ цзилу, Sci., Rec., 1957, **1**, № 3, 25—29 (англ.)

Для исследования физиологич. действия синтезирован $SCH{=}C(CH_2R)N{=}C(CH_2)_4R'$ [**Ia** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = NH_2] последовательно через [**Iб** R = Cl, R = = *o*-$C_6H_4(CO_2)N$] и [**Iв** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = $C_6H_4(CO)_2N$]. 12 *г* фталимида K и 9,5 *г* $Br(CH_2)_4CN$ в 35 *мл* абс. спирта нагревают (110—120°, 10 час.), упаривают ~ 20 *мл* спирта, остаток выливают в 50 *мл* воды, получают 5-фталимидо-*н*-валеронитрил, выход 60,53%, т. пл. 74—76° (из сп.), который (10 *г*) в 50 *мл* абс. спирта с 0,5 *г* $(HOCH_2CH_2)_3N$ при 40° насыщают сухим H_2S (53 часа), получают 5-фталимидо-*н*-валеротиоамид, выход 50,48%, т. пл. 145—146° (из 50%-ного сп.). 3,7 *г* последнего с 1,8 *г* α,γ-дихлорацетона в 18 *мл* абс. спирта нагревают 3 часа, выдерживают (0°, 12 час.) и получают **Iб**, выход 38,14%, т. пл. 82—83° (из абс. сп.). 1,5 *г* **Iб** с 1,5 *г* $NH(C_2H_5)_2$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 6 час., упаривают, остаток нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром **Iв**, который растворяют в абс. спирте, прибавляют 5%-ный р-р HCl в спирте до pH 4, затем эфир до появления мути, получают **Iв** · HCl, т. пл. 105—106° (из сп.-эф.). 3,7 *г* **Iв** в 80 *мл* спирта с 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 1,5 часа, упаривают в вакууме, остаток подкисляют 6 н. HCl, к фильтрату прибавляют 50 *мл* 40%-ной NaOH, масло отделяют, нагревают (100°, 1 час) с 7 *г* BaO и экстрагируют эфиром **Ia**, выход 37%, т. кип. 149—150°/6 *мм*. М. Линькова

50407. Исследование несимметричных азосоединений ряда тиазола. Пентималли, Лолли (Ricerche sugli azocomposti asimmetrici nella serie tiazolica. Pentimalli Luciano, Lolli Liliana), Ann. chimica, 1957, 47, № 1, 34—39 (итал.)

При действии 25 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. HBr, на 5 *г* 2-фенилазотиазола (**I**) проходит р-ция восстановительного бромирования и образуются 5,5 *г* бромгидрата 2-(*п*-бромфенилгидразо)-тиазола (**II**), т. пл. 165—167°, свободное основание, т. пл. 150—153°. Строение **II** подтверждено восстановительным расщеплением (Zn-конц. HCl) до *п*-броманилина. При окислении 3,2 *г* **II** в CH_3COOH посредством 0,7 *г* $NaNO_2$ (30 мин.) получаются 2 *г* 2-(*п*-бромфенилазо)-тиазола, т. пл. 177—178° (из литр.). Аналогично при кипячении р-ра 5 *г* **I** в 40 *мл* метанола, насыщ. HCl, в токе HCl в течение 1 часа образуются 2,2 *г* хлоргидрата 2-(*п*-хлорфенилгидразо)-тиазола (**III**), т. пл. 275—277°. Окисление **III** посредством $NaNO_2$ в CH_3COOH приводит к 2-(*п*-хлорфенилазо)-тиазолу, т. пл. 175—176° (из литр.). Строение III подтверждено восстановительным расщеплением до *п*-хлоранилина. Из 1 *г* 2-фенилазобензотиазола (**IV**) действием HBr в лед. CH_3COOH получают 1,5 *г* бромгидрата 2-(*п*-бромфенилгидразо)-бензотиазола (**V**). 0,9 *г* **V** при окислении $NaNO_2$ дают 0,7 *г* 2-(*п*-бромфенилазо)-бензотиазола, т. пл. 248—249° (из бзл.). Из 2 *г* **IV** действием конц. HCl (нагревание несколько минут) получают 2,3 *г* хлоргидрата 2-(*п*-хлорфенилгидразо)-бензотиазола (**VI**), т. пл. 207—209°. 1,8 *г* **VI** при окислении посредством HNO_2 дают 1,2 *г* 2-(*п*-хлорфенилазо)-бензотиазола, т. пл. 232—233° (из бзл.). Строение **V** и **VI** подтверждено восстановительным расщеплением до соответствующих *п*-галоиданилинов. Таким образом, по отношению к галоидоводородным к-там **I** и **IV** подобны соответствующим азо-

производным пиридина и хинолина (см. РЖХим, 1957, 19203; 1958, 36213). Аналогично последним при действии р-ра C_6H_5MgBr (0,5 *г* Mg, 2,5 *г* C_6H_5Br, 15 *мл* эфира) на 3,5 *г* **IV** в 70 *мл* C_6H_6 (перемешивание 5 час.) проходит восстановительное арилирование и после обработки HCl, 1 : 2, образуются 2,2 *г* хлоргидрата N-(2-бензотиазолил)-N′,N′-дифенилгидразина, т. пл. 161—163°; свободное основание, т. пл. 151—153° (из лигр.); его строение подтверждено восстановительным расщеплением ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl, 1 : 2) до 2-аминобензотиазола. Однако в отличие от азопроизводных пиридина и хинолина **I** и **IV** не реагируют с $POCl_3$ и SO_2Cl_2, не окисляются надуксусной и надбензойной к-тами. 2-(*п*-галоидфенилазо)-тиазолы и бензотиазолы не подвергаются восстановительному галоидированию при действии галоидоводородных к-т, а медленно восстанавливаются в гидразопроизводные. Смесь 12 *г* 2-хлорбензотиазола, 7,8 *г* фенилгидразина (**VII**) и 7,4 *г* соды кипятят 8 час., отделяют осадок, добавляют 1 *г* соды и 1 *мл* **VII**, кипятят еще 8 час., вновь отделяют осадок, всего получают 10,3 *г* 2-фенилгидразобензотиазола, т. пл. 221—224°. 3 *г* последнего окисляют в 50 *мл* лед. CH_3COOH конц. водн. р-ром 0,8 *г* $NaNO_2$ и получают 2 *г* **IV**, т. пл. 145—146° (из лигр.). Л. Яновская

50408. Исследование реакционной способности производных группы тиазола. Лампе, Смолинская (Research on the reactivity of the derivatives of the thiazole group. Lampe W., Smolińska J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. 3,5, № 8, 835—838 (англ.; рез. русск.)

При конденсации йодметилата 2,4-диметилтиазола (I) с *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ (**II**), *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$=$CHCHO$ (**III**) йодэтилатами 2-метилмеркаптобензтиазола (**IV**) и 2-метилмеркаптобензселеназола (**V**) получены йодметилаты 2-(*п*-ацетамидостирил)-(**VI**), 2-[*п*-диметиламинофенилен-(1)-(1,3-бутадиен)] - (**VII**), 2-(2-метин-N-этилбензтиазол)-(**VIII**) и 2-(2-метин-N-этилбензселеназол)-4-метилтиазола (**IX**) соответственно. Полученные результаты показывают, что только CH_3-группа в положении 2, активированная соседними атомами N и S, принимает участие в конденсации. VII имеет $\lambda_{макс}$ 5330 A. 0,5 *г* **I**, 0,3 *г* **II**, 0,1 *г* пиперидина в 30 *мл* абс. спирта кипятят 15 мин., получают 0,5 *г* VI, т. пл. 285° (разл.; из CH_3OH). 0,5 *г* **I**, 0,34 *г* **III**, 0,1 *г* пиридина в 40 *мл* абс. спирта кипятят 5 мин., получают 0,37 *г* **VII**, т. пл. 243° (из CH_3OH). 0,5 *г* **I**, 0,66 *г* **IV**, 0,1 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 30 *мл* абс. спирта кипятят 10 мин., получают 0,32 *г* **VIII**, т. пл. 276° (из CH_3OH). 0,5 *г* **I**, 0,69 *г* **V**, 0,1 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 45 мин., оставляют на 3 дня, получают 0,19 *г* IX, т. пл. 273° (из CH_3OH). М. Линькова

50409. Синтез производных тиазолидона, представляющих биологический интерес. V. Реакция конденсации монохлоруксусной кислоты с тиосемикарбазонами в присутствии соляной кислоты. Туркевич Н. М., Владзимирская Е. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2566—2569

При конденсации $HSC(NH_2)$=NN=CHC_6H_4R (**Iа—е**, здесь и далее **а** R = H, **б** R = *п*-OCH_3, **в** R = =*п*-$NHCOCH_3$, **г** R = *м*-NO_2, **д** R = *о*-Cl, **е** R = *о*-OH) с $ClCH_2COOH$ (**II**) получены $SCONHCOC$=CHC_6H_4R [**IIIа, б** и **IIIж** (R = *п*-NH_2)] и RC_6H_4CH=NN=CHC_6H_4R (**IVб, г, д, е**). Промежуточно образуются SCH_2CONHC= =NN=CHC_6H_4R (**Vа—е**), распадающиеся под действием HCl на тиазолидиндион-2,4, соответствующие альдегиды и NH_2NH_2, которые затем дают **III** и **IV**, что доказано превращением **Vв** в (**IIIв**). **IIIв** и **IIIж** задерживают рост туберкулезной палочки. **I** и **II** кипятят с конц. р-ром HCl, разбавляют водой и получают **III** и **IV** (указаны исходный **I**, кол-во **I**, **II** в *г* и р-ра HCl в *мл*, время р-ции в часах, полученное в-во, выход в % и т. пл. в °C): **Iа**, 1,6, 1,9, 20, 2, **IIIа**, 15,7, 237—239 (из сп.); **Iб**, 2,1, 2,5, 50, 6, **IIIб**, 30, 212—213 (из сп.), и **IVб** (из фильтрата), 52, 168—173 (из сп.); **Iв**, 11,8, 6,0, 50, 1 (разбавляют конц. р-ром CH_3COONa), **IIIж**, 89, 235 (разл.; из сп.). 0,1 моля **Iг, д, е** и 0,25 моля **II** кипятят 2—6 час. с 20—60 *мл* конц. HCl, охлаждают, фильтруют и получают **IVг, д, е**, выходы 82, 90,3 и 54%, т. пл. 196, 147 и 215° (все из CH_3COOH), соответственно. 5 *г* **Vв** кипятят 3 часа с 50 *мл* конц. HCl, фильтруют и получают **IIIв**, выход 38%, т. пл. 257° (разл.; из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14542. Л. Виноград

50410. Синтез производных тиазолидона, представляющих биологический интерес. VI. Реакция конденсации монохлоруксусной кислоты с тиосемикарбазидом в присутствии альдегидов. Владзимирская Е. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2898—2901

При конденсации $ClCH_2COOH$ (I) с $NH_2CSNHNH_2$ (II) в присутствии ароматич. альдегидов получены производные тиазолидина общей ф-лы RCH= =CCONHC(=NN=CHR)S (**IIIа** R = C_6H_5, **б** R = =*п*-$CH_3OC_6H_4$, **в** R = *о*-ClC_6H_4, **г** R = *м*-$NO_2C_6H_4$). С салициловым альдегидом (**IV**) в аналогичных условиях образуется тиазолидиндион-2,4-салицилиденгидразон-2 (V), а с фурфуролом и *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ образуются 5-фурфурилиден-*бис*-(тиазолидиндион-2,4-фурфурилиденгидразон-2) (**VI**) и 5-*п*-диметиламинобензилиден-*бис*-(тиазолидиндион-2,4-*п* - диметиламинобензилиденгидразон-2) (**VII**) соответственно. Только **V** был получен также при конденсации эквимолекулярных кол-в **IV** (или соответственно *м*-$NO_2C_6H_4CHO$), **I** и тиосемикарбазона **IV**. Отсюда выводится следующий механизм р-ции получения **III**: 1) образование тиосемикарбазона, 2) образование тиазолидинового кольца и 2″-производных и 3) конденсация с альдегидами в положение 5. Синтезированные соединения обладают флуоресценцией (в УФ-свете) и активно задерживают рост туберкулезных палочек. 0,02 моля **II**, 0,04—0,05 моля альдегида в 40 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 10 мин., добавляют 0,02 моля **I** и еще кипятят 50 мин. (в случае фурфурола 2 часа), прибавляют водн. р-р CH_3COONa и получают [перечисляются в-во, выход в % и т. пл. в °C (из лед. CH_3COOH)]: **IIIа**, 75, 283; **IIIб**, 53, 241; **IIIв**, 55, 275—276 (разл.); **IIIг**, 64, 265—266; **VI**, 38,2, 200 (разл.; из разб. сп.); **VII**, 25,3, 230 (из хлф.); **V**, 32, 254—255. М. Линькова

50411. Синтез производных тиазолидона, представляющих биологический интерес. VII. Синтез N-замещенных производных роданина, исходя из роданоацетатов. Зубенко В. Г., Туркевич Н. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3275—3278

Взаимодействием роданоацетатов с фенил-(I) и аллилгорчичным маслом в присутствии $(CH_3COO)_2Pb$ получены N-фенил-(II) и N-аллилроданин (III). В аналогичных условиях в присутствии ароматич. альдегидов (А) получены 5-арилиденпроизводные II и III общей ф-лы R′CH=CCON(R)CSS (**IV**). Нагревают при ~ 100° 20 ммолей роданоацетата, 20 ммолей I, 10 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ до прекращения выделения CO_2 (~ 30 мин.), добавляют воду и получают **II**, выход 90,6%, т. пл. 192—193° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получен **III**, выход 86,7%. т. пл. 42° (из эф.). Кипятят 15—60 мин. 20 ммолей роданоацетата, 20 ммолей горчичного масла, 20 ммолей А и 1 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 15 *мл* лед. CH_3COOH и по охлаждении отделяют **IV**. Получены следующие **IV** [приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3COOH)]:

C_6H_5, C_6H_5, 75,7, 187—189; C_6H_5, *о*-HOC_6H_4, 80,6, 179—180; C_6H_5, *м*-$O_2NC_6H_4$, 87,6, 243,5 [из $(CH_3CO)_2O$]; C_6H_5, *п*-$O_2NC_6H_4$, 95, 263—264 [из $(CH_3CO)_2O$]; C_6H_5, *п*-$CH_3COHNC_6H_4$, 63,8, > 284; C_6H_5, $C_6H_5CH{=}CH$, 74,8, 222; C_6H_5, α-нафтил, 100, 145—147; C_6H_5, фурил-2, 78,4, 183; $CH_2{=}CHCH_2$, C_6H_5, 85,7, 143—144; $CH_2{=}CHCH_2$, *о*-HOC_6H_4, 81,2, 179—180; $CH_2{=}CHCH_2$, *м*-$O_2NC_6H_4$, 73,5, 148; $CH_2{=}CHCH_2$, $C_6H_5CH{=}CH$, 64,9, 176—178; $CH_2{=}CHCH_2$, α-нафтил, 87, 111—113 (из сп.); $CH_2{=}CHCH_2$, β-окси-α-нафтил, 92,3, 195—196; $CH_2{=}CHCH_2$, фурил-2, 69,7, 101—102. Р. Журин

50412. Производные гуанидинотиазолидонов. Д'Анджели, Сантинелло (Derivati guanidino-tiazolidonici. D'Angeli F., Santinello I.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 11, 960—968 (итал.; рез. англ.)

При р-ции циангуанидина (I) с тиогликолевой (II) или тиомолочной к-тами получаются 2-гуанидино- (**IIIа**) и 2-гуанидино-5-метил-(**IIIб**)-тиазолидоны, легко конденсирующиеся с бензальдегидом в 0,1 н. щелочи (3 часа, ~ 20°) в соединении, вероятно, являющиеся 2-бензилиденгуанидино-(**IVа**) [выход 80%, т. пл. 259—260° (разл.; из воды)] и 2-бензилиденгуанидино-5-метил-(**IVб**) [т. пл. 184—185° (из сп.)]-тиазолидонами. Строение IIIа подтверждается превращением при кипячении с анилином в N-фенилпсевдотиогидантоин, выход 30—35%, т. пл. 177—179° (из сп.); 10%-ная HCl гидролизует IIIа и IIIб в исходные компоненты. При кратковременном кипячении **IVа** с 10%-ной HCl получается 5-бензилиден-2,4-дикетотиазолидин (V), т. пл. 244—245°, *Rf* 89 (в CH_3COOH), синтезированный также конденсацией 2,4-дикетотиазолидина (VI) и C_6H_5CHO в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa. При р-ции эквимолярных кол-в **V** и C_6H_5CHO в щел. р-ре также образуется VI, но очень медленно (6 дней, 20°) и с плохим выходом. Смесь конц. р-ра 0,15 моля I и 0,15 моля II оставляют на 24 часа или кипятят 1 час и отделяют **IIIа**, выход колич., т. пл. 255—260° (из воды); хлоргидрат моногидрата, т. пл. 243—245° (разл.); пикрат, т. пл. 222—225°. Аналогично, но в атмосфере инертного газа, получают **IIIб**, т. пл. 189—190° (из воды); пикрат, т. пл. 215—220°. Д. В.

50413. Этиленсульфид в синтезе гетероциклических соединений с двумя гетероатомами. II. Синтез 2-алкил-3-(карбэтоксифенил)- и 2-фенил-3-(карбалкоксифенил)-тиазолидинов. Юрьев Ю. К., Дятловицкая С. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 7, 1787—1792

Взаимодействием этиленсульфида (I) с этиловым эфиром *п*-аминобензойной к-ты (**IIа**) и метиловыми эфирами *м*-(**IIб**) и *о*-аминобензойной к-т (**IIв**) при нагревании в запаянных трубках (105°) получают соответствующие N-(β-меркаптоэтил)-**IIа—в** (**IIIа—в**). Р-р J_2 окисляет **IIIа—в** в соответствующие дисульфиды (**IVа—в**). Взаимодействием **IIIа, б** с альдегидами получают 2-замещ. 3-(фенилкарбалкокси)-тиазолидины, причем **IIIб** реагирует только с C_6H_5CHO (**V**), а **IIIв** не реагирует и с V. Смесь 0,1 моля I (т. кип. 55,5—56°) и 0,2 моля IIа нагревают в запаянной трубке (105°, 7 час.) и получают **IIIа, выход 63%** (считая на I) и 82% (на IIа, вошедший в р-цию), т. кип. 184—187°/3 *мм*, т. пл. 58—58,5° (из 60%-ного сп.). При окислении р-ра 0,002 моля **IIIа** в 5 *мл* абс. спирта 0,1 н. спирт. р-ром J_2 получают **IVа**, выход колич., т. пл. 128,5° (из сп.). Аналогично из I и **IIб** после нагревания 5 час. получают **IIIб**, выход 42% (на I) и 62% (на вошедший в р-цию IIб), т. кип. 181,5—182,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5936, d_4^{20} 1,1911 (возвратилось 20,1 *г* **IIб**); **IVб**, т. пл. 89° (из сп.). Из 0,12 моля **I** и 0,243 моля **IIв** после нагревания 10 час. получают **IIIв**, выход 62% (на **I**) и 95% (на вошедший в р-цию IIв), т. кип. 150,5—151°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6019, d_4^{20} 1,1822 (возвратилось 25,4 *г* **IIв**); **IVв**, т. пл. 80°. Встряхиванием (30 мин.) р-ра 0,005 моля **IIIа** в 3 *мл* спирта с 0,05 моля 33%-ного CH_2O получают 3-(*п*-карбэтоксифенил)-тиазолидин (**VI**), выход 95%, т. пл. 92,5° (из 70%-ного сп.). Аналогично из **IIIа** и CH_3CHO (разогревание) добавлением 0,001 моля Na_2CO_3 и 2 *мл* воды получают 2-метил-**VI**, выход 80%, т. пл. 61—61,5° (из сп.); из **IIIа** и CH_3CH_2CHO (разогревание) после 2 час. и добавления 5 *мл* воды получают 2-этил-**VI**; хлоргидрат, т. пл. 143° (разл.; из сп.); из **IIIа** и *н*-C_3H_7CHO получают 2-пропил-**VI**; хлоргидрат, т. пл. 144° (разл.; из сп.). Взаимодействием р-ра 0,005 моля **IIIа** в 3 *мл* спирта с 0,025 моля **V** (18 час.) после добавления 3 *мл* воды получают 2-фенил-**VI**, выход 67%. т. пл. 123,5° (из сп.); из р-ра 0,005 моля **IIIб** в 3 *мл* спирта и 0,025 моля **V** после 20 дней (избыток **V** отгоняют в вакууме) получают 2-фенил-3-(*м*-карбметоксифенил)-тиазолидин, выход 70%, т. пл. 76—77° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 77102. Р. Окунев

50414. Этиленсульфид в синтезе гетероциклических соединений с двумя гетероатомами. III. 3-арилтиазолидоны-2 из N-(β-меркаптоэтил)-ариламинов. Юрьев Ю. К., Дятловицкая С. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2644—2648

N-(β-меркаптоэтил)-ариламины (I) (см. пред. реф.) гладко конденсируются с $COCl_2$ с образованием 3-арилтиазолидонов-2 (II), причем N-(β-меркаптоэтил)-*о*-толуидин реагирует наименее активно. Смешивают 0,01 моля I в 5 *мл* толуола с 20%-ным р-ром $COCl_2$ в толуоле (0,015 моля). Р-ция проходит за 2—3 мин. с разогреванием. По охлаждении отфильтровывают хлоргидрат (ХГ) I и фильтрат упаривают. Остаток растворяют в спирте и добавляют равный объем воды и отделяют II (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 81, 76,5—77,5 (из 50%-ного сп.); *п*-$CH_3C_6H_4$, 85, 93—93,5 (из 50%-ного сп.); *о*-$CH_3C_6H_4$, 49, 61—62 (из сп.) [выход не увеличивается при добавке $(CH_3)_3N$ или пропускании воздуха в реакционную смесь]; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 86, 102—103 (из сп.); *о*-$CH_3OC_6H_4$, 91, 116,5—117 (из сп.); 1-$C_{10}H_7$, 90, 142,5—143 (из сп.); $C_6H_4COOC_2H_5$-*п*, 74, 107—108 (из сп.). Следующие ХГ **I** получены пропусканием HCl (газа) в р-р **I** в абс. эфире (перечислены ариламин, т. пл. в °С, из абс. сп.): анилин, 125—125,5; *п*-толуидин, 184,5—185,5; *о*-толуидин, 204—205 (разл.); *п*-анизидин, 152,5—153,5; *о*-анизидин, 158,5—159,5; α-нафтиламин, 184,5—185,5. Последний синтезирован по обычной методике (РЖХим, 1957, 77102), т. кип. 175,5—176°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6744, d_4^{20} 1,1566. А. Точилкин

50415. О новых успехах химии тиазола и 1,3,4-тиодиазина. Бейер (Über neuere Ergebnisse der Thiazol- und 1.3.4-Thiodiazin-Chemie. Beyer H.), Wiss. Z. E. M. Arndt-Univ. Geifswald, 1956—1957, **6**, № 3-4, 223—227 (нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. Ю. Розанова

50416. Получение и строение некоторых хлорпроизводных группы фентиазина. III. О получении и строении дихлорпроизводных N-метилфентиазина. Симов Антонов Д., Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 1, 21—24 (рез. нем.)

N-метил-2-хлорфентиазин окисляется р-ром $NaNO_2$ в CH_3COOH в N-метил-2-хлорфентиазиноксид, выход 73%, т. пл. 96° (из разб. сп.), превращающийся при нагревании 1,5 часа с конц. HCl в N-метил-2,7-дихлорфентиазин, выход 74%, т. пл. 127° (из сп.), окисляющийся H_2O_2 в CH_3COOH в соответствующий сульфон, т. пл. 220° (из сп.), образующийся также по Зандмейеру из диокиси метил-2,7-диаминофентиазина. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 1353. Д. Витковский

50417. Исследования в области бензо-1,2,4-тиодиазина. Сообщение VIII. Влияние заместителей на образование цикла бензо-1,2,4-тиодиазиндиоксида-1. Раф-

фа (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota VIII — Influenza dei sostituenti sulla chiusura del nucleo del (benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido. R a f f a L.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 6, 483—494 (итал.; рез. англ.)

С целью изучения влияния замещения алкоксигрупп алкильными или арильными группами на циклизацию N-алкил-N-карбалкоксиамидов 2-аминобензолсульфокислоты предпринята попытка получения сульфамидов o-$NH_2C_6H_4SO_2N(R)COR'$ (**Iа—в**, где **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; **в** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$) восстановлением соответствующих нитросоединений o-NO_2-$C_6H_4SO_2N(R)COR'$ (**IIа—в**) Fe и HCl; однако во всех случаях вместо Iа—в получены продукты переацилирования o-$R'CONHC_6H_4SO_2NHR$ (**IIIа—в**), что может быть объяснено циклизацией **Iа—в** в промежуточные 1,1-диокси 2,3-диметил-3-оксидигидробензо-1,2,4-тиодиазинов, раскрывающихся далее с образованием IIIа—в. Замещение алкилом атома H в ацетамидной группе соединений типа o-$RCONHC_6H_4SO_2NH_2$ также оказывает значительное влияние на характер образующихся продуктов; если в первом случае получаются только 3-R-производные 1,1-диокиси бензо-1,2,4-тиодиазина (см. РЖХим, 1958, 39690), то из o-CH_3CO-$N(CH_3)C_6H_4SO_2NH_2$ (**IV**) при нагревании (1 час, 100°) с 8%-ным р-ром NaOH образуются o-$CH_3NHC_6H_4SO_2NH_2$ (V), т. пл. 116—116,5°, и незначительное кол-во 1,1-диокиси 3,4-диметилбензо-1,2,4-тиодиазина (**VI**), т. пл. 242° (из CH_3OH); при нагревании **IV** с 1—2%-ным р-ром NaOH, или при р-ции **IV** с р-ром NaOH при 25—28° получается только **VI**; если же щел. р-р, образующийся при нагревании **IV** (10 мин., 100°) с 2%-ным NaOH, насытить при 0° CO_2, а затем подкислить разб. HCl до pH 5,8, то кроме VI образуется в-во $C_9H_{12}O_3N_2S$, т. пл. 138° (из ацетона), растворяющееся в разб. р-ре $NaHCO_3$, **а при действии разб. HCl или при нагревании** до 190° превращающееся в **VI**, и возможно имеющее строение o-$CH_3NHC_6H_4SO_2NHCOOCH_3$. Измельченный VI при размешивании с 1%-ным р-ром NaOH при 20° переходит в р-р, из которого при насыщении CO_2 выделяется **IV**, т. пл. 175—177°; если же щел. р-р **VI** оставить на несколько дней при 20° и затем подкислить HCl, то регенерируется **VI**. **V** ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20° в o-$CH_3CON(CH_3)C_6H_4SO_2NHCOCH_3$, т. пл. 225° (из CH_3OH), причем образуется также незначительное кол-во **VI**. Ацилируют N-метил- или N-этиламиды 2-нитробензолсульфокислоты $(CH_3CO)_2O$ или C_6H_5COCl в присутствии пиридина и получают (указаны в-во и т. пл. в °С): **IIа**, 87—88 (из водн. CH_3OH); IIб, 92 (из CH_3OH), или **IIв**, 111—112 (из CH_3OH). Восстанавливают **II а—в** Fe и разб. HCl при 38—40° и выделяют **IIIа**, 150—151 (из водн. CH_3OH); IIIб, 103 (из водн. CH_3OH), или **IIIв**, 115—116 (из CH_3OH). Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 39692.

Д. Витковский

50418. **Исследования в области бензо-1,2,4-тиодиазина. Сообщение IX. Действие диазометана на 3-кетодигидробензо-1,2,4-тиодиазиндиоксид-1. Р а ф ф а** (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota IX. Azione del diazometano sul 3-oxo-diidro-(benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido. R a f f a L.), **Farmaco**. Ed. scient., 1957, **12**, № 6, 495—501 (итал.; **рез.** англ.)

При р-ции 1,1-диокиси 3-кетодигидробензо-1,2,4-тиодиазина (I) с CH_2N_2, в зависимости от соотношения реагентов, получаются 2-метил-(**II**) и 2,4-диметил-(**III**)-производные I, причем в обоих случаях образуются также 1,1-диокись 2-метил-3-метоксибензо-1,2,4-тиодиазина (**IV**) и незначительное кол-во 4-метилпроизводного I (**V**). Строение **IV** подтверждено кислотным гидролизом в II и щел. гидролизом в N-метиламид-2-аминобензосульфокислоты, т. пл. 59—60°, идентифицированный в виде 2-(N-метилсульфониламидо)-фенилазо-β-нафтола, т. пл. 207—208° (из CH_3OH). Механизм описанных р-ций интерпретирован с точки зрения таутомерных превращений **I**. К взвеси **I** в CH_3OH постепенно при 0° приливают эфирный р-р CH_2N_2 до растворения **I**, р-р оставляют на 12 час. при 0°, оттоняют р-ритель, остаток обрабатывают 5%-ным NaOH, отделяют **IV**, выход 8%, т. пл. 75° (из сп.-эф.), щел. р-р подкисляют, из осадка р-ром $NaHCO_3$ извлекают **V**, выход 3%, т. пл. 241—242° (из CH_3OH), и получают **II**, т. пл. 161—162° (из CH_3OH). К полученному как описано выше р-ру **I** и CH_2N_2 приливают сразу еще $\sim 75\%$ р-ра CH_2N_2 и из растворимой в NaOH части продукта выделяют **II**, выход 20%, и **V**, выход 4%, а из нерастворимой части извлекают петр. эфиром **IV**, выход 14%, и получают **III**, т. пл. 110—111° (из CH_3OH).

Д. Витковский

50419. **Новое в металлоорганическом синтезе. Ц и г л е р** (Neue Entwicklungen der metallorganischen Synthese. Z i e g l e r K a r l), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 185—213 (нем.) Обзор. Библ. 54 назв.

50420. **Синтезы с литийорганическими соединениями, полученными замещением лабильного атома водорода. VI. Синтезы с α-магнезил-α-нафтилацетонитрилом и α-литий-α-нафтилацетонитрилом. И в а н о в, П а н а й о т о в, Б о р и с о в. VII. Реакция некоторых α-литийнатрий- и α-магнезилнатрийарилацетатов с йодом. П а н а й о т о в. VIII. Метод получения α,γ-дифенил-β-алкил- или арил-β-оксимасляной кислоты. И в а н о в, В а с и л е в** (Synthesen mit Organolithiumverbindungen, durch Substitution eines labilen Wasserstoffatoms erhalten. VI. Synthesen mit α-Magnesyl-α-naphtylacetonitril und α-Lithium-α-naphtylacetonitril. I w a n o f f D., P a n a j o t o f f I., B o r i s s o f f G. VII. Über die Reaktion einiger α-Lithium-natrium- und α-Magnesylnatriumarylacetate mit Jod. P a n a j o t o f f I. VIII. Über eine Methode zur Gewinnung von α,γ-Diphenyl-β-alkyl- oder aryl-β-oxybuttersäure. I w a n o f f D., W a s s i l e f f G.), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 3, 21—24, 25—28, 29—32 (нем.; рез. русск.)

VI. Атом H в α-положении в α-нафтилацетонитриле способен замещаться на MgHal или Li в условиях р-ции Гриньяра (см. сообщение V, РЖХим, 1957, 63562). Это доказано выделением α-нафтилциануксусной к-ты (**I**), т. пл. 130,5—131° (разл.), после карбоксилирования. Выходы **I** при применении RMgCl ($R = C_3H_7$, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5, o-$CH_3C_6H_4$, α-$C_{10}H_7$, β-$C_{10}H_7$, *втор*-C_4H_9, n-$CH_3OC_6H_4$), RMgBr ($R = C_6H_5$, o-$CH_3C_6H_4$, α-$C_{10}H_7$) и RLi равны соответственно 17,5—33,2, 29,4—35,6 и 23,7—54,5%. Действием на эфирный р-р α-$C_{10}H_7$-CHLiCN эквимолярного кол-ва $(C_6H_5)_2CO$ получен $(C_6H_5)_2C(OH)CH(α$-$C_{10}H_7)CN$, выход 21,2%, т. пл. 179—180°.

VII. Взаимодействием 10 ммолей ArCHXCOONa (X = Li, MgHal) (из $ArCH_2COONa$, RHal и Li или Mg в эфире) с 55 ммолями J_2 при $\sim 20°$ получены следующие $(ArCHCOONa)_2$ (перечисляются Ar, выход в % при X = Li и X = MgHal): C_6H_5, 52,6, 17; $α = C_{10}H_7$, 30,3, 10,3; β-$C_{10}H_7$, 27,55, 11,9.

VIII. $C_6H_5CH_2CR(OH)CH(C_6H_5)COOH$ (**II**), побочно образующийся при действии RLi на $C_6H_5CH_2COONa$ (**III**), становится главным продуктом р-ции при применении 1,5—3-кратного избытка RLi при т-ре от —10 до 0° или в кипящем эфире (при R = арил). Синтезированы следующие **II** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °С): C_4H_9, 55, 142—144; C_3H_7, 48, 160—161; *изо*-C_3H_7, 28, 135—137; *втор*-C_4H_9, 39, 139—140; n-$CH_3OC_6H_4$, 38, 176—177. При щел. расщеплении **II** получены соответствующие кетоны (даны R и т. пл. в °С семикарбазонов): C_3H_7, 121—122; *изо*-C_3H_7, 138—139; *втор*-C_4H_9, 110—112. Из **II** ($R = n$-$CH_3OC_6H_4$) получен кетон с т. пл. 76—77°. Из 25 ммолей n-$(CH_3)_2NC_6H_4Br$, 0,4 *г* Li

и 20 ммолей III в 90 *мл* эфира получен $C_6H_5CH_2COC_6H_4$-$N(CH_3)_2$-*n*, выход 55%, т. пл. 161—163°; оксим, т. пл. 140—142°.
Ф. Величко

50421. Новые ртутные диуретики. Йейл (New mercurial diuretics. Yale Harry L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4762—4765 (англ.)

Синтезированы ртутные диуретики 1,2-$HOOCCH_2O$-$C_6H_4CON[CH_2CH(OCH_3)CH_2HgX]_2$ (I), где X = Cl (Ia), SCH_2COOH (Iб), OH (Iв); 1,4-$HOOCCH_2OC_6H_4CON(CH_2$-$CH{=}CH_2)CH_2CH(OCH_3)CH_2HgCl$ (II), $CH_2CH_2CH(COOH)$-$CH_2CH_2CHCONHCH_2CH(OCH_3)CH_2HgX$ (III), где X = $OCOCH_3$ (IIIa) и SCH_2COOH (IIIб); $H_2NCON[CH_2$-$CH(OCH_3)CH_2HgCl]_2$ (IV), $H_2NCONHCON[CH_2CH(OCH_3)$-$CH_2HgCl]_2$ (V), $H_2NCONHCONHCH_2CH(OCH_3)CH_2HgX$ (VI), где X = $OCOCH_3$ (VIa), Cl (VIб), Br (VIв), и $H_2NCONHCONHCH_2CH(HgCl)CH_2OCH_3$ (VII). К охлажд. льдом р-ру 0,25 моля *о*-$CH_3COOC_6H_4COCl$ и 0,25 моля N-метилморфолина (VIII) в 500 *мл* C_6H_6 добавлено 0,25 моля $(CH_2{=}CHCH_2)_2NH$ (IX) в 200 *мл* C_6H_6. Через 3 дня после фильтрования получен *о*-$CH_3COOC_6H_4CO$-$N(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (X), выход 72%, т. кип. 160—177°/ /2 *мм*, из которого действием NaOH при ~ 20° и последующим подкислением 10%-ной HCl выделен *о*-HOC_6H_4-$CON(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (XI), т. пл. 92—93° (из 50%-ного сп.). К р-ру 0,1 моля XI и 0,1 моля 85%-ного KOH в 200 *мл* воды добавляют р-р 0,1 моля $CH_2ClCOOH$ и 7 *г* 85%-ного KOH в 200 *мл* воды, смесь кипятят 48 час., обрабатывают CO_2, фильтруют и подкисляют 20%-ной HCl, выход 2,2-$HOOCCH_2OC_6H_4CON(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (XII) 56%. К 0,06 моля XII в 200 *мл* CH_3OH добавляют 0,12 моля $Hg(OCOCH_3)_2$ (XIII) в 250 *мл* CH_3OH и через 24 часа прибавляют 0,12 моля NaCl в 70 *мл* воды, выход Ia 86%, т. пл. 140° (разл.). Для получения Iб к суспензии 0,005 моля Ia и 5 *мл* 1 н. NaOH в 200 *мл* воды прибавляют 1,3 *г* 70%-ной тиогликолевой к-ты в 20 *мл* 1 н. NaOH. Через 12 час. подкисляют 7,5 *мл* лед. CH_3COOH, выход Iб 41%, т. пл. 155—160° (разл.). При выливании в воду р-ра I (X = $OCOCH_3$) в CH_3OH получают Iв, который выделяют в виде три-Na-соли. Из 1,18 моля *n*-$CH_3COOC_6H_4COCl$, 118 *г* VIII в 730 *г* C_6H_6 и 118 *г* IX в 200 *мл* C_6H_6 получен с выходом 85% пара-изомер X, т. пл. 68—70°, который превращен в *n*-HO-$C_6H_4CON(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (XIV) с т. пл. 138—140°. Из XIV с выходом 62% получена 1,4-$HOOCCH_2OC_6H_4CON$-$(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (XV), т. пл. 75—77°. Из 0,107 моля XV в 150 *мл* CH_3OH и 0,11 моля XIII в 4 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* CH_3OH после кипячения 18 час. и добавления 7,4 *г* NaCl в 80 *мл* воды получена II с выходом 39%, т. пл. 129—130° (разл.). Из 0.2 моля диметилового эфира гексагидротерефталевой к-ты (XVI к-та) в 600 *мл* CH_3OH кипячением 3 часа с 0,2 моля 85%-ного KOH в 200 *мл* CH_3OH получен монометиловый эфир XVI, выход 75%, т. пл. 112—114°, который действием $SOCl_2$ превращен в хлорангидрид монометилового эфира XVI, т. кип. 105—109°/3 *мм*. Из последнего действием $CH_2{=}$ $=CHCH_2NH_2$ (XVII) в среде C_6H_6 в присутствии VIII получен моноаллиламид метилового эфира XVI, выход 75%, т. кип. 160—165°/2 *мм*, т. пл. 214—216°. При обработке последнего XIII в CH_3OH получен IIIa с выходом 63%, т. пл. 205° (разл.). IIIa действием тиогликолевой к-ты превращен в IIIб. Из 0,07 моля нитромочевины и 0,08 моля IX в 50 *мл* воды (4 часа, 100°) получена $H_2NCON(CH_2CH{=}CH_2)_2$ с т. пл. 60—62°, которая действием XIII с последующей обработкой NaOH и NaCl превращена в IV, выход 60%, т. пл. 130°. Из 0,1 моля нитробиурета (XVIII) и 0,11 моля IX в 50 *мл* воды (5 час., 100°) получен 1,1-диаллилбиурет, выход 22%, т. пл. 94—95°. Последний кипячением 18 час. с XIII в среде CH_3OH и последующей обработкой NaCl превращен в V, выход 86%, т. пл. 117°. Из 0,1 моля XVIII и 0,11 моля XVII в 50 *мл* воды (5 час., 100°) получен 1-аллилбиурет (XIX), выход 46%, т. пл. 145—146° (из бзл.). XIX при кипячении 18 час. с XIII в среде CH_3OH образует VIa, выход 66%, т. пл. 128—130° (разл.). VIa превращен в VIб, выход 98%, т. пл. 177—179° (разл.; из 95%-ного сп.); VIв, т. пл. 180—182° (из воды). Суспензию 0,05 моля XIII и 0,05 моля $HgCl_2$ в 150 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа с 0,1 моля XIX в 100 *мл* CH_3OH, выход VIб 67%, выход VII 16%, т. пл. 153—155° (разл.; из CH_3CN).
С. Иоффе

50422. Взаимодействие этиленгликоля с треххлористым бором и алкоксиборхлоридами. Блау, Джеррард, Лапперт (The interaction of ethylene glycol with boron trichloride and the alkoxyboron chlorides. Blau J. A., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4116—4120 (англ.)

$(CH_2OH)_2$ (I) реагирует с BCl_3 (II) в отношениях 1 : 1 и 3 : 2, образуя соответственно $(CH_2O)_2BCl$ (III) и $[(CH_2O)_2BOCH_2]_2$ (IV) (см. Gerrard, Lappert, J. Chem. Soc., 1951, 1020). При действии I на *н*-C_3H_7OBCl (V) и *н*-C_4H_9OBCl (VI) в присутствии с C_5H_5N (VII) или без него образуются $(CH_2O)_2BOC_3H_7$-*н* (VIII) и $(CH_2O)_2$-BOC_4H_9-*н* (IX), в то время, как р-ция между $(н\text{-}C_4H_9O)_2$-BCl (X), $(изо\text{-}C_4H_9O)_2BCl$ (XI), $(н\text{-}C_5H_{11}O)_2BCl$ (XII) и I приводит к $[(н\text{-}C_4H_9O)_2BOCH_2]_2$ (XIII), $[(изо\text{-}C_4H_9O)_2$-$BOCH_2]_2$ (XIV) и $[(н\text{-}C_5H_{11}O)_2BOCH_2]_2$ (XV). При частичном гидролизе III получен $(CH_2O)_2BOH$ (XVI), синтезированный также из I и $B(OH)_3$. Алкоголиз III ROH протекает с образованием $(CH_2O)_2BOR$ (XVII); исключением является *трет*-C_4H_9OH (XVIII), реагирующий с III в отсутствие C_5H_5N по схеме: III + XVIII → → XVI + *трет*-C_4H_9Cl (XIX). В присутствии VII р-ция между III и XVIII протекает с образованием $(CH_2O)_2$-BO-*трет*-C_4H_9 (XX). Термич. устойчивость III велика, лишь при длительном нагревании заметно образование $B[O(CH_2)_2Cl]_3$ (XXI) и B_2O_3. Изучен также алкоголиз IX при действии III, р-ция IX со II (IX + II → → III + VI) и переэтерификация XIII C_6H_5OH (XXII), приводящая к $[(C_6H_5O)_2BOCH_2]_2$ (XXIII). К 47 *г* II (—80°, 30 мин.) добавлено 23,6 *г* I, HCl удален при 18°/18 *мм*, получено 72% III, т. кип. 70—74°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, и 5,72 *г* IV, т. пл. 162—164° (после промывки CH_2Cl_2). К р-ру 6,86 *г* II в 25 *мл* CH_2Cl_2 прибавлено (—80°, 45 мин.) 7,27 *г* I и смесь нагрета до 20°, выделено 95% неочищ. $(CH_2O)_2BO(CH_2)_2OH$ (XXIV). Из 9,79 *г* последнего после нагревания при 100°/0,4 *мм* получено 5,45 *г* IV. К 14,55 *г* VI при —80° медленно добавлено 5,82 *г* I. Летучие продукты р-ции удалены при 20°/20 *мм*, выход IX 80%. После двух перегонок т. кип. IX 98°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4293, d_4^{20} 1,006. К р-ру 6,5 *г* I и 16,6 *г* VII в 25 *мл* CH_2Cl_2 при 0° в течение 1 часа добавлен р-р 14,75 *г* V в 25 *мл* CH_2Cl_2. Летучие в-ва удалены при 21°/16 *мм*, из остатка разб. 100 *мл* *н*-C_5H_{12} выделено 100% $C_5H_5N \cdot HCl$ (XXV) и из фильтрата 100% VIII, $n^{20}D$ 1,4220. Р-р 4 *г* X в 10 *мл* *н*-C_5H_{12} добавлен при 20° к 0,65 *г* I и смесь выдержана 3 часа при 20°/20 *мм*, выход XIII 99%, т. кип. 92°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4190, d_4^{20} 0,9222. В тех же условиях из 12,4 *г* XII и 1,75 *г* I получено 75% XV, т. кип. 86—88°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4248, d_4^{20} 0,9189, а из 4,7 *г* XI и 0,8 *г* I получено 88% XIV, т. кип. 56°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4158, d_4^{20} 0,9231. 1,49 *г* III в 10 *мл* CH_2Cl_2 гидролизованы при 25° р-ром 0,252 *г* воды в 10 *мл* эфира. Летучие в-ва удалены при 20°/20 *мм*, остаток промыт эфиром, получено 0,6 *г* XVI, т. пл. 114—118°. XVI был также синтезирован путем нагревания 4 часа при 130—190° смеси 62 *г* I и 61 *г* $B(OH)_3$, выход 100%. Р-р 2,02 *г* III в 15 *мл* CH_2Cl_2 прибавлен к р-ру 1,5 *г* VII в 10 *мл* CH_2Cl_2 и смесь выдержана при 20°/20 *мм*. Остаток промыт *н*-C_5H_{12}, получено 97% $(CH_2O)_2BCl \cdot C_5H_5N$, т. пл. 91°. К р-ру III в CH_2Cl_2 при —80° добавляли ROH, летучие в-ва удаляли при 18°/20 *мм*, остатки фракционировали. Получены сле-

дующие результаты [перечислены R в исходном ROH, выход HCl в %, выход $(CH_2O)_2BOR$ в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$]: C_2H_5, 89, 51, 38/0,1, 1,4190; *н*-C_4H_9, —, 73, 84/0,7, 1,4300; *изо*-C_4H_9, 95, 91, 56/0,8, 1,4230; *втор*-C_4H_9, 88, 53, 45—50/0,8, 1,4227; C_6H_5, 85, 30, 112—114/0,5, 1,5200. 6 *г* III смешаны при 16° с 4,18 *г* **XVIII**, получено 46% XIX, т. кип. 51°; остаток — неочищ. **XVI**. К р-ру 6,1 *г* XVIII и 6,5 *г* VII в 25 *мл* CH_2Cl_2 при —80° добавлен р-р 8,8 *г* III в 10 *мл* CH_2Cl_2. Смесь нагрета до 20° и разбавлена 25 *мл* *н*-C_5H_{12}, получено 98% XXV и 46% XX, т. кип. 32—33°/1 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4189, d_4^{20} 1,022. 19,3 *г* III нагревали 30 час. при 300°, выделено 44% **XXI**, т. кип. 170°/0,8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4580. Смесь 22,4 *г* IX, 8,64 *г* I и 21,26 *г* C_6H_6 расфракционирована на колонке, получено 100% *н*-C_4H_9OH с т. кип. 110—117° и 84% неочищ. XXIV, из которого после обработки *н*-C_5H_{12} выделено 47% XXIV с т. пл. 128°. К 6,3 *г* IX при —80° добавлено 51 *г* II, получено 94% III, т. кип. 40°/0,1 *мм*, и 100% VI (сконденсирован при —80°), $n^{20,5}D$ 1,4150. Смесь 1,49 *г* XIII и 1,66 *г* XXII подвергнута перегонке, выделено 75% *н*-C_4H_9OH, т. кип. 116°, и 77% **XXIII**, т. кип. 124/ /0,05 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4998, d_4^{20} 1,053. В. Вавер

50423. **Реакция боргидрида натрия с галоидозамещенными олефинами в полиэфирном растворе.** **Уортик, Пирсон** (The reaction of sodium borohydride with olefinic halides in polyether solution. Wartik Thomas, Pearson Richard K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 250—251 (англ.)

$NaBH_4$ (I) реагирует с $CH_2{=}CHBr$ (II) и $CH_2{=}CH$-CH_2Br (III) в $CH_3OCH_2(CH_2OCH_2)_3CH_2OCH_3$ (IV) с образованием соответственно $(C_2H_5)_2B_2H_4$ (V) и $(C_3H_7)_2B_2H_4$ (VI). Из смеси 38,2 ммолей I, 35,4 ммолей II и 15 *мл* IV через 12 час. (20°) выделен **V** фракционной конденсацией при т-рах —63° и —78°, выход 72%. В аналогичном опыте после гидролиза реакционной смеси получено 50,9 ммолей H_2. Из 28 ммолей I, 10 *мл* IV и 23,45 ммолей III в приемнике, охлажд. до т-ры —63°, получен VI (выход 80%), строение которого подтверждено гидролизом с образованием *н*-$C_3H_7B(OH)_2$, т. пл. 107°, и окислением H_2O_2 с образованием *н*-C_3H_7OH.

В. Вавер

50424. **Борорганические соединения. IV. Фенилдифторборан и другие арилдигалогенбораны.** **Мак-Каскер, Маковский.** **V. Электрические моменты некоторых алкил- и арилдигалогенборанов в бензоле и диоксане.** **Керран, Мак-Каскер, Маковский.** **VI. Изомеризация боранов, содержащих вторичные и третичные алкильные группы.** **Хеннион, Мак-Каскер, Ашби, Рутковский** (Organoboron compounds. IV. Phenyldifluoroborane and other aryldihalogenoboranes. McCusker Patrick A., Makowski Henry S. V. Electric moments of some alkyl- and aryldihalogenoboranes in benzene and dioxane. Curran Columba, McCusker Patrick A., Makowski Henry S. VI. Isomerization of boranes containing secondary and tertiary alkyl groups. Hennion G. F., McCusker P. A., Ashby E. C., Rutkowski A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5185—5188, 5188—5189, 5190—5191 (англ.)

IV. В развитие работы (РЖХим, 1955, 55167) изучено действие BCl_3 и BF_3 на $(n\text{-}RC_6H_4BO)_3$ (**Ia—в**) (здесь и далее а R = H, б R = CH_3, **в** R = CH_3O). При р-ции Ia, б с BCl_3 получены с хорошими выходами *n*-RC_6H_4-BCl_2 (IIa, б); из **Iв** не удалось получить (**IIв**), что объясняется, вероятно, расщеплением анизильного радикала под влиянием BCl_3. При действии BF_3 на I образуются *n*-$RC_6H_4BF_2$ (**IIIa, б**) с низкими выходами; основная часть I распадается с выделением углеводородов. Вероятно, при этом происходит гидролитич. расщепление связи С—В под действием $BF_3 \cdot 2H_2O$, образующегося при р-ции. Различие в поведении BCl_3 и BF_3 обусловлено более низкой акцепторной способностью В в BF_3, что затрудняет образование комплексного соединения между I и BF_3. III получены действием SbF_3 на II. В-ва, описанные ранее (герм. пат. 371476, 1923; РЖХим, 1955, 55167) как **IIIa, б**, состояли, вероятно, из C_6H_6 и продуктов разложения $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. II и III не воспламеняются на воздухе, при перегонке не диспропорционируются. *n*-$RC_6H_4B(OH)_2$ (**IVa—в**) получены из $B(OCH_3)_3$ по описанному методу (Bean R. F., Johnson I. R., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4415); выход **IVa, б** 80%; **IVв** 52%. От реакционной массы при синтезе **IV** после удаления эфира и CH_3OH отгоняют воду с C_6H_6; т. пл. **Ia** 215° (из CCl_4), т. пл. **Iб** 233—234° (из CCl_4). Над 0,66 моля **Ia** пропускают 4 часа BCl_3 и перегоняют; выход **IIa** 55%, т. кип. 36°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5445, d^{25} 1,203; из остатка выделено 70,2 *г* Ia. Так же получен **IIб**, выход 36—58%, с учетом регенерированного **Iб** выход **IIб** 91%, т. кип. 42°/0,2 *мм*, $n^{30}D$ 1,5452, d^{30} 1,160. При пропускании BCl_3 в расплавленный **Iб** образуется 40% толуола. **Ia** не реагирует с BF_3 при ~20°. BF_3 пропускают 2—5 мин. в 0,37 моля расплавленного **Ia** и отгоняют продукты р-ции; при повторении операции 7 час. получено 10 *г* C_6H_6 и **IIIa** с выходом 16%. В тех же условиях выход **IIIб** 10—15%. К 1,1 моля **IIa** прибавляют за 30 мин. при 7—45° 0,76 моля SbF_3, перемешивают 15 мин., выход **IIIa** 66%, т. кип. 97,8°/747 *мм*, т. пл. —36,2°, $n^{25}D$ 1,4441, d^{25} 1,087. SbF_3 прибавляют в **IIб** при 20—28°; выход **IIIб** 73%, т. кип. 127,8°/747 *мм*, $n^{25}D$ 1,4535, d^{25} 1,055.

V. Измерены дипольные моменты (μ) II и III в C_6H_6 и диоксане. Результаты интерпретированы с точки зрения резонансных структур. μ в диоксане значительно больше, чем в C_6H_6; это сильнее проявляется в II, что указывает на более полную сольватацию II сравнительно с III. Увеличение μ при переходе от **IIa** к **IIб** может быть объяснено наличием гиперконъюгации в **IIб**: $H^{+}CH_2{=}C_6H_4{=}B^{-}Cl_2$. Сравнение μ в диоксанатах **IIa—б** показывает, что C_6H_5-группа в **IIa** отрицательна относительно В-атома и диполь B→C составляет угол в 75° к общему μ молекулы; углы диполей O→B и B→Cl соответственно равны 5 и 50°. Ниже перечисляются в-во, μ в C_6H_6 и диоксане в единицах Дебая: *н*-$C_5H_{11}BF_2$, 1,64, 3,37; *н*-$C_5H_{11}BCl_2$, 1,55, 4,49; *н*-$C_6H_{13}BF_2$, 1,61, 3,30; *н*-$C_6H_{13}BCl_2$, 1,55, 4,46; **IIIa**, 1,90, 3,63; **IIa**, 2,19, 4,72; **IIIб**, 2,48, 3,58; **IIб**, 2,68, 4,63.

VI. При попытке синтеза $(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)_3B$ из BCl_3 и *трет*-C_4H_9MgCl (**V**) в эфире получен $(\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_3B$ (**VI**). В в-ве, полученном из **V** и BF_3, видимо, преобладает $(\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2BC_4H_9$-*трет*; при перегонке оно превращается в VI. При кипячении $(\textit{втор}\text{-}C_4H_9)_3B$ (VII) изомеризуется в $(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3B$ (**VIII**). Обсуждается механизм изученных р-ций. Из *изо*-C_4H_9Br, Mg и BCl_3 или BF_3 (см. Johnson J. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 115) получен **VI** с выходом 60—70%, т. кип. 68°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4203, d^{25} 0,7352. К р-ру V (из 5,3 моля *трет*-C_4H_9Cl) в 1 *л* эфира прибавляют за 8 час. 1,3 моля BF_3 в 325 *мл* эфира, разлагают разб. HCl, выделена фракция (а) с т. кип. 65,8—66,1°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4230—1,4236; при окислении щел. H_2O_2 образуется смесь, состоящая на ~ ²/₃ из *изо*-C_4H_9OH и на ~¹/₃ из *трет*-C_4H_9OH; при перегонке а образуется **VI**. Из 4 молей *втор*-C_4H_9Br в условиях синтеза **VI** выделено 91 *г* **VII**, т. кин. 59,7—60°/ /2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4349, d^{25} 0,7658. 50 *мл* **VII** кипятят 48 час. и перегоняют, получено 18 *мл* **VIII**, т. кип. 213—214°, $n^{25}D$ 1,4262. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 46222. П. Аронович

50425. Регуляторы роста растений. II. Метил- и метоксизамещенные нафтилборные кислоты. **Лавессон** (Plant growth regulators II. Methyl- and methoxysubstituted naphthylboronic acids. Lawesson Sven—Olov), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1075—1076 (англ.)

Описан синтез возможных антиауксинов 2-CH_3-1-$C_{10}H_6B(OH)_2$ (I), 4-CH_3-1-$C_{10}H_6B(OH)_2$ (II), 2-CH_3O-1-$C_{10}H_6B(OH)_2$ (III) и 3-CH_3O-2-$C_{10}H_6B(OH)_2$ (IV). Исходными в-вами служили (*н*-$C_4H_9O)_3B$ (V) и соответствующие литийарилы, полученные из бромидов и *н*-C_4H_9Li (VI), за исключением 2-Li-3-CH_3O-$C_{10}H_6$, полученного металлированием 3-$CH_3OC_{10}H_7$ VI. Р-р 11 *г* 1-Br-2-$CH_3C_{10}H_6$ в 75 *мл* эфира обработан при 0° 50 *мл* 1*M* эфирного р-ра VI. После размешивания 15 мин. р-р 1-Li-2-$CH_3C_{10}H_6$ прибавлен при —70° к эфирному р-ру 20 *г* V. Через 4 часа реакционная смесь гидролизована 1*M* HCl. Эфирный слой экстрагирован NaOH, щел. экстракт подкислен HCl. Выход I 41%, т. пл. 125—127° (из водн. сп.). Аналогично получены следующие к-ты (перечислены к-та, т. пл. в °С, выход в %): II, 205—207, 54; III, 143—145, 50; IV, 153—155, 397. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 22500. В. Вавер

50426. О возможности каталитического дегидрирования кремнеуглеводородов. Долгов Б. Н., Голодников Г. В., Голодова К. Г., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 987—989

При дегидрировании $(CH_3)_3SiC_4H_9$ (I) над Cr-катализатором (550—575°, 20 час.) получен $(CH_3)_3SiCH=CHCH_2CH_3$ (II), выход 6,2—8,6%, т. кип. 109—111°, $n^{20}D$ 1,4117, d_4^{20} 0,7375. Одновременно (особенно при 575—600°) вследствие термич. распада I образуются $(CH_3)_4Si$ и C_3H_6; в продуктах р-ции обнаружены также $(CH_3)_3SiH$ и CH_4. Строение II подтверждено спектрами комб. расс. При обработке II 0,5 н. р-ром Br_2 в $CHCl_3$ образуется устойчивый $(CH_3)_3SiC_4H_7Br_2$, т. кип. 88—90°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4918, d_4^{20} 1,3581, что указывает на отсутствие β-изомера II. Г. Моцарев

50427. Исследование в области синтеза кремнийорганических соединений. III. Изучение реакции прямого синтеза метилхлорсиланов. Клебанский А. Л., Фихтенгольц В. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2648—2653

Выход и состав продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов зависят от т-ры, времени контакта и давления. С повышением т-ры (с 350 до 400°) выход CH_3SiCl_3 (I) возрастает с 19,5 до 29%, выход же $(CH_3)_2SiCl_2$ (II) падает. При увеличении времени контакта между CH_3Cl и Si увеличивается степень конверсии CH_3Cl; состав продуктов р-ции не изменяется. Образование I и II протекает одновременно. При повышении давления (с 0 до 4 *ат*) снижаются начальная т-ра р-ции (с 300 до 240°), степень конверсии (с 91,5 до 68%), степень разложения CH_3Cl (с 22 до 6%) и выход I (с 40 до 30,5%), выход II увеличивается с 28 до 41%. Оптимальное давл. 4—5 *ат*. Полученные данные подтверждают хемосорбционный механизм р-ции (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 46829). Г. М.

50428. К изучению винилтрифторсилана. Шнелль (Zur Kenntnis des Vinyltrifluorsilans. Kurze Mitt. **Schnell Erhard**), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 1004—1006 (нем.)

Получен $CH_2=CHSiF_3$ (I) постепенным добавлением 0,3 моля $CH_2=CHSiCl_3$ к 0,5 моля ZnF_2, выход 73%, т. кип. —25,5°/760 *мм*. I легко гидролизуется водой. Рассматривается вопрос поляризации Si—F-связи в I по сравнению с другими алкилфторсиланами. Г. М.

50429. Синтез и свойства некоторых *бис*-(триметилсилил)-пропиленов. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1091—1100

Синтезированы изомерные 1,2-*бис*-(триметилсилил)-метилэтилен (I), 1,1-*бис*-(триметилсилил)-пропилен-1 (II) и 1,3-*бис*-(триметилсилил)-пропилен (III). Хлорированием 2-трихлорсилилпропилена (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}) (—, 116/766, 1,4453, 1,2285) получен $ClCH_2CCl(CH_3)SiCl_3$ (IV), 91,5, 191/752, 1,4870, 1,4711. Дегидрохлорирование IV, а также 1,1-дихлор-2-трихлорсилилпропана в присутствии хинолина (V) приводит к α-метил-β-хлорвинилтрихлорсилану (VI), 36 и 29,5, 154/737, 1,4815, 1,3830. Из $Cl_3SiCH(CH_2Cl)_2$ в тех же условиях образуется $ClCH_2C(SiCl_3)=CH_2$, 36,5, 164/750, 1,4794, 1,3967. 10 *г* Na раздробляют в кипящем толуоле, охлаждают, заменяют толуол 200 *мл* эфира, добавляют 20 *г* $(CH_3)_3SiCl$ и 1 *мл* этилацетата, постепенно прибавляют 22 *г* $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CHCl$ (из VI и CH_3MgCl, 65, 137,5/752, 1,4500, 0,9045), кипятят 5 час. и выделяют I, 60, 163,5/759, 1,4435, 0,7809. Дегидрохлорированием β-хлорпропилтрихлорсилана (VII) (—, 162°/744, 1,4600, 1,3410) в присутствии V (диэтиланилин не активен) получен пропенилтрихлорсилан, 49,5, 125,5/733, 1,4510, 1,2313, превращенный хлорированием в α,β-дихлорпропилтрихлорсилан, 83,5, 195/742, 1,4868, 1,4720. Дегидрохлорирование последнего в присутствии V ведет к $CH_3CH=CClSiCl_3$ (VIII), 50, 159,5/729, 1,4780, 1,3871; с $AlCl_3$ образуется смесь VIII и VI. Действием CH_3MgCl на VIII получен $CH_3CH=CClSi(CH_3)_3$ (IX), 64,5, 133,2/756, 1,4450, 0,8989. Из $(CH_3)_3SiCl$ (X), IX и Na синтезирован II, 33, 173/727, 1,4530, 0,8047, идентичный продукту присоединения $HSiCl_3$ к $(CH_3)_3SiC\equiv CCH_3$ с последующим метилированием (РЖХим, 1958, 11367). Хлорированием аллилтрихлорсилана (—, 116,5/750, 1,4445, 1,2224) получен $ClCH_2CHClCH_2SiCl_3$ (XI), 95, 208,4/747, 1,4885, 1,4786, который при перегонке над $AlCl_3$ превращается в $ClCH=CHCH_2SiCl_3$ (XII), 62, 163,5/745, 1,4780, 1,3873. Дегидрохлорирование XI с V ведет к смеси двух в-в неустановленного строения. Из X, γ-хлораллилтриметилсилана (получен действием CH_3MgCl на XII, 63,5, 137,5/736, 1,4445, 0,8978) и Na синтезирован III, 39, 171/753, 1,4390, 0,7803. Хлорирование VII SO_2Cl_2 в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ приводит к сложной смеси продуктов. В. Черкаев

50430. N-Замещенные алкилтриаминосиланы. I. Реакция *n*-пропилтрихлорсилана с первичными и вторичными аминами. Таншё (N-Substituted alkyltriaminosilanes. I. On the reaction of *n*-propyltrichlorosilane with primary and secondary amines. **Tansjö Lewi**), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1613—1621 (англ.)

При взаимодействии $RSiCl_3$ (I) (здесь и далее R = *н*-C_3H_7) с первичными или вторичными амина замещаются 3, 2 или 1 атом Cl в I с образованием соответственно $RSi(NR'R'')_3$ (II), $RSi(NR'R'')_2Cl$ (III) и $RSi(NR'R'')Cl_2$ (IV). Так, из I и RNH_2($R'=CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, C_6H_5, C_6H_{11}), пиперидина или $(CH_3)_2NH$ легко образуются соответствующие II; при р-ции же с избытком *трет*-$C_4H_9NH_2$ или $(C_2H_5)_2NH$ замещаются только 2 атома Cl, при р-ции с (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ или $(C_6H_{11})_2NH$ замещается лишь атом Cl. Эти результаты не меняются и при 160°. $(C_6H_5)_2NH$ не реагируют с I. Результаты объясняются сравнительной основностью исходных аминов и пространственными факторами. В типичном опыте к охлажд. р-ру 1 моля CH_3NH_2 в 150 *мл* эфира прибавляют при перемешивании по каплям р-р 0,1 моля I в 50 *мл* эфира, нагревают 2 часа, отделяют хлоргидрат амина и выделяют продукт р-ции перегонкой в вакууме. Получены следующие в-ва (перечисляются R′,R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}): II, H, CH_3, 88, 101/50, 1,4427, 0,8884; II, H, C_2H_5, 93, 90/12, 1,4380, 0,8545; II, H, C_3H_7, 90, 120/11, 1,4436, 0,8545; II, H, *изо*-C_3H_7, 86, 101—102/12, 1,4339, 0,8332; II, H, C_4H_9, 77, 117—119/2, 1,4474, 0,8527; II, H, *изо*-C_4H_9, 81, 140—141/12, 1,4424, 0,8466; II, H, *втор*-C_4H_9, 68, 130—131/12, 1,4436, 0,8473; II, H, C_6H_{11}, 77, 187—189/2, 1,4916, 0,9478; II, H, C_6H_5, 85, 235/3, —, —, очень вязкое масло: II, CH_3, CH_3, 74, 72—74/13, 1,4423, 0,8695; II, $R'+R''=(CH_2)_5$, 68, 172—175/2, 1,5007, 0,9696; III, H, *трет*-C_4H_9 (IIIa), 81, 118—119/15, 1,4468,

0,9453; III, C_2H_5, C_2H_5 (IIIб), 73, 121/17, 1,4530, 0,9323; IV, C_2H_5, C_2H_5 (IVa) [из 0,2 моля I и 0,41 моля $(C_2H_5)_2NH$], 72, 86—88/17, —, —; **IV**, *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7 (IVб), 53, 105/15, 1,4557, 1,0192; **IV**, H, *трет*-C_4H_9 (**IVв**), 67, 73—74/11, —, —; IV, C_6H_{11}, C_6H_{11} (**IVг**), 68, 180—181/10, 1,499, —; IV, C_6H_5, CH_3 (IVд), 65, 125/11, —, —. Из III, IV и жидкого NH_3 или аминов получены следующие силаны (перечисляются исходный III или IV, заместители вместо атомов Cl в III или IV, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): IIIa, NH_2, 70, 104/15, 1,4414, 0,8539; IIIa, NHC_2H_5, 89, 109—110/12, 1,4415, 0,8471; IIIa, NHC_3H_7-*изо* (нагревание 17 час. в C_6H_6), 73, 118—119/14, 1,4404, 0,8430; IIIб, NH_2, 69, 108—109/15, 1,4489, 0,8684; IIIб, NHC_3H_7-*изо*, 64, 125—126/15, 1,4494, 0,8595; IVa, NHC_3H_7-*изо*, 82, 111—112/13, 1,4412, 0,8469; IVб, NHC_3H_7-*изо*, 57, 131—132/15, 1,4480, 0,8564; **IVв**, NHC_3H_7-*изо*, 76, 105—107/11, 1,4375, 0,8385; **IVг**, NHC_3H_7-*изо*, 77, 188—189/8, 1,494, —; **IVд**, NHC_3H_7-*изо*, 62, 153/10, 1,5030, 0,9352. 0,2 моля $C_6H_5NHCH_3$ и 0,089 моля IVд нагревают (100°, 16 час.), получен $RSi[N(CH_3)C_6H_5]_2Cl$ (V), выход 20%, т. кип. 195—197°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5675. Из V и *изо*-$C_3H_7NH_2$ получен продукт замещения Cl на NHC_3H-*изо*-группу, выход 78%, т. кип. 204—205°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5608, d^{20} 1,0155.

Я. Комиссаров

50431. **Некоторые превращения кремнеорганических соединений с функциональными группами в α- и γ-положениях относительно атома кремния. Миронов В. Ф., Погонкина Н. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1199—1205

Изучена сравнительная реакционная способность $(CH_3)_3Si(CH_2)_nX$ (Ia—д), где а X = Cl, **б** X = SCN, в X = $N(C_2H_5)_2$, г X = $OOCCH_3$, **д** X = OCH_3, при n = 1 и 3. В р-циях с NaSCN (II) связь C—Cl в Ia более реакционноспособна в α-хлориде, в р-циях с CH_3COOK (III) в γ-хлориде. При кипячении 16,5 часа смеси 0,3 моля II, 230 *мл* спирта, 0,3 моля **Ia** (n = 1) и 0,3 моля **Ia** (n = 3) выделены **Iб** (n = 1) (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 73,6, 46/1, 1,4680, —, **Iб** (n = 3), 13,5, 70/1, 1,4690, —, и 13 *г* исходного **Ia** (n = 3). Нагревание смеси 100 *мл* лед. CH_3COOH, 0,3 моля Ia (n = 1), 0,3 моля **Ia** (n = 3) и 0,3 моля **III** (200°, 9 час.) приводит к **Iг** (n = 1), 33,4, 136—137/760, —, —; **Iг** (n = 3), 48, 180—184/760, —, —; 0,13 моля **Ia** (n = 1) и 0,07 моля **Ia** (n = 3). Нагреванием смеси 28 *г* $(CH_3)_3SiCHClCH_3$, 30 *г* **Ia** (n = 3), 23 *г* KOH и 40 *мл* CH_3OH (150°, 10 час.) получены $(CH_3)_3SiCH=CH_2$, 49, 54,5/760, 1,3852, —, и **Iд** (n = 3), 60, 140/764, 1,4002, 0,7898. Кипячением смеси C_2H_5ONa (из 5 *г* Na и 90 *мл* абс. спирта) и 30 *г* **Ia** (n = 3) 20 час. выделен I (X = OC_2H_5, n = 3), 71, 155—156/735, 1,4141, 0,7911. Это же в-во образуется с выходом 73,5% при нагревании смеси 9 *г* KOH, 34 *г* спирта и 16 *г* **Ia** (n = 3) (160°, 10 час.). γ-Хлориды отщепляют HCl при пиролизе (500°) на активированном угле. Из $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ (IV) в этих условиях получено в-во с т. кип. 145—150° (выход 51%), метилирование которого (CH_3MgCl из 20 *г* Mg) дает по данным спектров комб. расс. смесь в-в со скелетом RC(C)=C, R=C(C)C и RC=CC, где R = $(CH_3)_3SiC$, 40,7, 112—112,2/742, 1,4200, 0,7415. При пиролизе **Iг** (n = 3) (500°) образуется I (X = $CH=CH_2$, n = 1), 75,6, 84—86/760, 1,4072, 0,7201. Синтезированы γ-хлориды $RR'SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ (**Va, б**, где **a** R = R' = CH_3, **б** R = CH_3, R' = C_2H_5). К CH_3MgCl (из 30 *г* Mg) добавляют 106 *г* **IV** (кипячение 8 час.), после обычной обработки выделен **Va**, 78, 53/12, 1,4380, 0,8812. Аналогично из C_2H_5MgBr (из 65 *г* C_2H_5Br) и 51,4 *г* **IV** получены **Vб**, 80, 56/2, 1,4531, 0,9002. Вместо **V** (R = CH_3, R' = C_3H_7) выделен $[C_3H_7(CH_3)SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl]_2O$, 48,7, 150/2, 1,4612, 0,9762. Из CH_3MgCl (из 10 *г* Mg) и 35 *г* $C_2H_5Cl_2Si(CH_2)_3Cl$ получен $C_2H_5(CH_3)_2Si(CH_2)_3Cl$, 76,5, 57/10, 1,4420, 0,8881. Описан синтез $RR'_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2SCN$ (**VIa, б**, где **a** R = R' = CH_3; **б** R = CH_3, R' = C_2H_5) и $RR'_2Si(CH_2)_3SCN$ (**VIIa, б**, где **a** R = CH_3, R' = C_2H_5; **б** R = CH_3, R' = C_3H_7). Смесь 200 *мл* спирта, 18 *г* **II** и 32,9 *г* **Va** кипятят 84 часа, после обычной обработки выделен **VIa**, 32,5, 100—101/10, 1,4710, 0,9239. Аналогично из 37,5 *г* **Vб**, 17,2 **II** в 150 *мл* спирта получен **VIб**, 35,3, 87/1,5, 1,4801, 0,9320. Кипячением смеси 200 *мл* спирта, 17 *г* **II** и 35,7 *г* $(C_2H_5)_2CH_3Si(CH_2)_3Cl$ 53 часа получен **VIIa**, 76,7, 87,5/1,5, 1,4780, 0,9331. Из 21,4 *г* $(C_3H_7)_2CH_3Si(CH_2)_3Cl$, 9,5 *г* **II** и 150 *мл* спирта в этих условиях получен **VIIб**, 75, 116,5/1, 1,4760, 0,9181. **VI** и **VII** не реагируют с Cl_2 и не дают сульфохлоридов. При нагревании смеси 15 *г* **Ia** (n = 3) и 19 *г* $(C_2H_5)_2NH$ (160°, 5 час.) образуется **I в** (n = 3), 56,7, 192,5/756, 1,4308, 0,7836, который в отличие от **Iв** (n = 1) очень медленно реагирует с C_2H_5J. К р-ру 5 *г* **Iв** (n = 3) в 30 *мл* эфира добавляют 6,3 *г* C_2H_5J, после обычной обработки через 13 суток выделен йодэтилат, выход 21,8%, т. пл. 125—127°. Из **Va** получены $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2R$ (**VIIIa—г**), где **a** R = $OCOCH_3$; **б** R = OH, **в** R = $O(CH_2)_2CN$, **г** R = OCH_3. При нагревании смеси 65,6 *г* **Va**, 43 *г* **III** и 150 *мл* лед. CH_3COOH (190°,7 час.) выделен **VIIIa**, 34,5, 75/12, 1,4230, 0,8710. Из 25,3 *г* **VIIIa**, 20 *г* CH_3OH и 3 капель конц. H_2SO_4 получен **VIIIб**, 76,3, 73,5/12, 1,4334, 0,8331. Добавление к 14,6 *г* **VIIIб** 2 капель р-ра CH_3ONa и 8 *г* $CH_2=CHCN$ получен **VIIIв**, 79,5, 97/1,5, 1,4380, 0,8770. Нагреванием смеси 19,7 *г* **Va**, 9 *г* KOH и 22 *мл* CH_3OH (200°, 4 часа) получен **VIIIг**, 48,2, 150,5/756, 1,4178, 0,7972.

Г. Моцарев

50432. **Фотохлорирование этилтрихлорсилана в жидком состоянии. Михеев Е. П.,** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 821—822

При жидкофазном фотохлорировании $C_2H_5SiCl_3$ (I) (15—20°) получены $CH_3CHClSiCl_3$ (II) (здесь и далее для выделенных в-в приведены т. кип. в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20}) 137, 1,4559, 1,3934, $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (III), 152, 1,4640, 1,4190, ди- и полихлорзамещ. I. Состав продуктов р-ции зависит от соотношения Cl_2 и I (перечисляются соотношение Cl_2 : I в молях, содержание в смеси в % I, II, III (ди-(поли)-хлорзамещенных, суммарный выход II и III в %, $n^{20}D$ и d_4^{20} смесей): 0,75 : 1, 30, 17, 48, 5, 93, 1,4529, 1,3674; 1 : 1, 14, 18,5, 54,5, 13, 85, 1,4603, 1,4915, 1,25 : 1, 4, 16, 55,5, 24,5; 1,4671, 1,4375; 1,5 : 1, 0, —, 55, 45, —, 1,4748, 1,4752; 2 : 1,0, —, 18, 82, —, 1,4810, 1,5180. Из дихлорзамещ. I преобладает β,β-изомер, т. кип. 177,2°, $n^{20}D$ 1,4808, d_4^{20} 1,5243; из трихлорзамещенных α,β,β-изомер, ~ 200, 1,4990, 1,6149.

Г. Моцарев

50433. **Синтез фенилхлорсиланов (I). Синтез фенилсиланов по реакции Вюрца — Фиттига. Таками** (Takami Yasuo), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt. Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, **52**, № 5, 179—185, XIX—XX (японск.; рез. англ.)

Описан синтез $(C_6H_5)_nSiX_{4-n}$ (I) (X = Cl или OC_2H_5) взаимодействием C_6H_5Cl и $(C_6H_5O)_{4-n}SiCl_n$ (II) (n = 0—4) с Na. Изучено несколько приемов осуществления р-ции. В двухстадийном процессе сначала получают C_6H_5Na и вводят его в р-цию с II при т-ре от −17 до 5°. Выход I (X = Cl, n = 1 или 2) увеличивается с уменьшением т-ры р-ции и размера частиц Na. В одностадийном процессе C_6H_5Cl добавляют к смеси II и Na при 30 или 110° в присутствии $CH_3COOC_2H_5$ или *изо*-$C_5H_{11}OH$ как активаторов. Выход I (X = Cl, n = 1 или 2) 73%. Аналогично из $(C_2H_5O)_{4-n}Si(CH_3)_n$, C_6H_5Cl и Na получены метилфенилэтоксисиланы.

Г. Моцарев

50434. **Получение некоторых арилхлорсиланов из арилмагнийхлоридов. Розенберг, Уолберн, Рамсден** (Preparation of some arylchlorosilanes

with arylmagnesium chlorides. Rosenberg Sanders D., Walburn John J., Ramsden Hugh E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1606—1607 (англ.)

При взаимодействии RMgCl (I $R = C_6H_5$, II $R = n\text{-}ClC_6H_4$, III $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, IV $R = n\text{-}C_2H_5C_6H_4$) в тетрагидрофуране с хлорсиланами в гептане или толуоле синтезированы $C_6H_5SiCl_3$ (V), $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (VI), $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$ (VII), $CH_3(C_6H_5)_2SiCl$ (VIII), $CH_2{=}CH(C_6H_5)SiCl_2$ (IX), $CH_2{=}CHSi(C_6H_5)_2Cl$ (X), $n\text{-}ClC_6H_4SiCl_3$ (XI), $(n\text{-}ClC_6H_4)_2SiCl_2$ (XII), $n\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}SiCl_3$ (XIII), $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2SiCl_2$ (XIV), $n\text{-}C_2H_5C_6H_4SiCl_3$ (XV), $(n\text{-}C_2H_5C_6H_4)_2SiCl_2$ (XVI). Приведена пропись получения перхлорфенилмагнийхлорида (XVII). Получены следующие арилхлорсиланы (перечислены исходный RMgCl, кол-во его в молях, исходный хлорсилан, кол-во его в молях, продукты р-ции, их выход в %, их т. кип. в °C *мм*): I, 2, $SiCl_4$, 2,2, V и VI, 47 и 17, 54—57/0,4 и 123—126/2; I, 2, $SiCl_4$, 0,9, V и VI, 8 и 77, —, —; I (в толуоле), 2, CH_3SiCl_3, 4, VII и VIII, 73 и 5, 55—58/1 и 112—115/1; I, 2, $CH_2{=}CHSiCl_3$, 2, IX и X, 56 и 15, 84—87/1,5 и 133—136/1,5; II, 2, $SiCl_4$, 2,2, XI и XII, 32 и 21, 88—91,/1,5 и 178—181/1,5; II, 2, $SiCl_4$, 0,9, XI и XII, 18 и 39, —, —; III 2, $SiCl_4$, 0,9, XIII и XIV, 24 и 44, 94—97/1 и 194—197/1,5; IV, 2, $SiCl_4$, 0,9, XV и XVI, 13 и 62, 94—97/1 и 163—166/1,8 ($n^{20}D$ 1,5694, d_4^{20} 1,1422). Смесь 0,5 моля гексахлорбензола (XVIII), 2 моля Mg, 500 *мл* тетрагидрофурана и кристалла J_2 нагрели, прибавили 2 *мл* C_2H_5Br и по окончании первоначальной бурной р-ции еще 1,5 моля XVIII; выход XVII 60%. А. Берлин

50435. Получение силикотиофосфатов и изучение их спектров комбинационного рассеяния. Фехер, Блюмке (Präparative und ramanspektroskopische Untersuchungen über Silicothiophosphorsäureester. Feher Franz, Blümcke Alfred), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1934—1945 (нем.)

Получены ROR′ (здесь и далее $R = Si(CH_3)_3$, $R' = P(S)(OCH_3)_2$), ROR″ (здесь и далее $R'' = P(S)\text{-}(OC_2H_5)_2$, $(C_2H_5O)_2SiOR''$ (I), $(C_6H_5)_3SiOR'$ (II), RSR′, RSR″, RNHR′, RNHR″, $(RO)_2P(S)(OCH_3)$ (III), $(RO)_2P\text{-}(S)(OC_2H_5)$ (IV), $(R'O)_2Si(CH_3)_2$ (V), $(R''O)_2Si(CH_3)_2$ (VI), $(R''O)_2Si(OC_2H_5)_2$ (VII) и изучены их спектры комб. расс. Исследованы также спектры $R'''OPSCl_2$, (здесь и далее $R''' = CH_3$ или C_2H_5), $R'''OPS(OK)_2$, $(R'''O)_2PSCl$, $(R'''O)_2PONH_4$, $(R'''O)_2PSSH$, $(R'''O)_2PSNH_2$, $(R'''O)_3PS$, $(R'''O)_2(R'''S)PS$, $(R'''O)_3SiNCS$, RNCS. Выведены частоты колебаний связей (в $см^{-1}$): $>P(S)—Cl$ 454—502; $>P(S)—SH$ 498—510; $>P(S)—NH_2$, 606—612; $>P(S)—OC \leqslant$ 600—720; $>P(S)O—C \leqslant$ 940—1100; $\geqslant P{=}S$ 748—830; $>P(S)(OC_2H_5)_2$ 1290: Выведены значения рефракций P : P = O 1,22; P = S 6,30, P = Se 9, 95; P—O 3, 12; P—S 7,31; P—H 4,27; P—F 3,63; P—Cl 8,79; P—Br 12,05; P—C 3,64; P—N 3,46; P—Si 5,29, а также C = S 11,52; S—H 5,09. Указанные в-ва получены из K или NH_4-солей $(R'''O)_2PSOH$ или $(R'''O)_2\text{-}PSSH$ и хлорсиланов в петр. эфире, эфире или ацетоне (метод А). К смеси $(R'''O)_2P(O)H$ и хлорсилана добавляют хинолин (метод Б). К р-ру хлорсилана и $R'NH_2$ или $R''NH_2$ добавляют $(C_2H_5)_3N$ (метод В). Перечисляются в-ва, метод синтеза, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: ROR′, A, 66, 83—84/12, 1,4460, 1,071; ROR″, A, 93, 96—97/12, 1,4430, 1,027; I, Б, 41, 79—81/0,001, 1,4307, 1,085; II, A, 22, —, —, —, т. пл. 155° (из бзл.-петр. эф.); RSR′, A, 76, 44—46/0,001, 1,5148, 1,119; RSR″, A, 28, 55—56/0,001, 1,5098, 1,084; RNHR′, B, 82, 58—60/0,001, 1,4753, 1,076; RNHR″, B, 77, 117—118/12, 1,4718, 1,057; III, A, 79, 96—98/12, 1,4483, 1,025; IV, A, 69, 106—108/12, 1,4427, 1,003; V, A, 39, 90—92/0,001, 1,4690, 1,257; VI, A, 87, 98—102/0,001, 1,4626, 1,153; VII, A, 91, 114—118/0,001, 1,4531, 1,155. В. Гиляров

50436. Взаимодействие хлорного олова со спиртами. Брэдли, Колдуэлл, Уордла (The reactions of stannic chloride with alcohols. Bradley D. C., Caldwell E. V., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3039—3042 (англ.)

Исследовано взаимодействие $SnCl_4$ (I) с ROH (II) (здесь и далее а $R = CH_3$, б C_2H_5, в *н*-C_3H_7, г *изо*-C_3H_7, д *н*-C_4H_9, е *изо*-C_4H_9, ж *втор*-C_4H_9, з *трет*-C_4H_9, и *трет*-C_5H_{11}). С первичными и вторичными спиртами образуются $SnCl_4 \cdot 2ROH$ (III) (летучи) или $SnCl_3(OR) \cdot ROH$ (IV) (нелетучи) или смесь III с IV. С третичными спиртами в зависимости от условий могут образоваться $SnCl_4 \cdot ROH$ (V), IV или $SnCl_3(OR)$ (VI). Методика опытов описана ранее (РЖХим, 1955, 3606). 38 *г* I прибавляют к 25 *мл* IIa и кипятят 0,5 часа с 100 *мл* C_6H_6, выход IVa 20 *г*. 10 *г* IVa при нагревании (120°/1 *мм*) дают 1 *г* IIIa. 250 *г* I прибавляют к 90 *г* с IIб (0°), смесь растворяют в C_6H_6 (нагревание). Выделяют 101 *г* IVб (димер), 8,7 *г* I и 17,9 *г* IIв, кипятят 1 час, после отгонки в вакууме остается 13 *г* смеси IIIв и IVв (1 : 1,38). 2 *г* этой смеси (т. кип. 40/0,2 *мм*) дают 1 *г* IIIв. 40 *г* I прибавляют к 30 *г* IIг, выделяют 45 *г* IIIг (мономер). При кипячении 1 час 27 *г* I с 40 *г* IIг и последующем охлаждении (~12 час.) образуется 19 *г* $SnCl_4 \cdot 4$-*изо*-C_3H_7OH; из маточного р-ра выделяют $SnCl_4 \cdot 3$-*изо*-C_3H_7OH (VII). VII при т. кип. 55°/0,8 *мм* или растворении в C_6H_6 переходит в IIIг. 2,3 *г* I и 7,5 *г* IIд выпаривают досуха; 3 *г* остатка при т. кип. 70°/1,2 *мм* (6 час.) дают 0,2 *г* IIIд. Аналогично из I и IIе (т. кип. 30°/0,01 *мм*) получают IIIе. 10 *г* продукта р-ции I с IIж (~ 0°) после возгонки при 50°/0,5 *мм* дают IIIж, выход ~100%. 35 *г* I и 50 *мл* IIз при т-ре ~—80° дают 44 *г* смеси IVз и VIз. Из 17 *г* этой смеси при т. кип. 60°/0,2 *мм* (5 час.) получено 8 *г* Vз. Из 22 *г* I и 60 *г* IIз (20°) после отгонки р-рителя получают VIз. 20 *г* VIз при т. кип. 60°/0,3 *мм* (8 час.) дают 5 *г* Vз. Из 29 *г* I и IIи (от —20 до +20°) образуется 18 *г* смеси VIи и IVи, которая при 50°/1 *мм* образует смесь VIи и Vи. 4 *г* IIи в 100 *мл* C_6H_6 смешивают с 10 *г* IIIг, отгоняют C_6H_6, затем р-рители в вакууме, получают 10,5 *г* смеси VIи и IVи. Е. Караулова

50437. Об ацетиленовых соединениях олова. Хартман, Хониг (Über Zinn-acetylen-Verbindungen. Hartmann H., Honig H.), Angew. Chem., 1958, 70, № 3, 75 (нем.)

Действием $(C_6H_5)_3SnBr$ на $HC{\equiv}CMgBr$ или $CH_3C{\equiv}CMgBr$ получены $(C_6H_5)_3SnC{\equiv}CH$, т. пл. 34°, и $(C_6H_5)_3SnC{\equiv}CCH_3$, т. пл. 43°, которые менее устойчивы, чем симметричные соединения и действием щелочей разлагаются на C_2H_2 или $CH_3C{\equiv}CH$ и $(C_6H_5)_3SnOH$. С. Иоффе

50438. Циклоалкил- и вторичноалкилоловянные соединения и их расщепление йодом в бензольном растворе. Сейферт (Cycloalkyl- and secondary alkyl-tin compounds and their cleavage by iodine in benzene solution. Seyferth Dietmar), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1599—1602 (англ.)

Синтезированы (*цикло*-$C_5H_9)_2SnR_2$ (Ia—в, здесь и далее а $R = CH_3$, б $R = C_4H_9$, в $R = C_6H_5$) и (*цикло*-$C_6H_{11})_2SnR_2$ (II), а также (*втор*-$C_4H_9)_2Sn(CH_3)_2$ (III), $(C_4H_9)_2Sn(CH_3)_2$ (IV) и (*изо*-$C_3H_7)_2SnR_2$ (Va, б) и изучена их р-ция с J_2 в C_6H_6, протекающая с отщеплением обоих радикалов без предпочтения (ср. Манулкин, Ж. общ. химии, 1944, 14, 1047); в случае Iв—IIв отщепляется только C_6H_5. I—V получены р-цией Гриньяра в тетрагидрофуране (VI) из R_2SnCl_2. Приводятся в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: Ia, 51,2, 76—77/0,3, 1,5109, 1,231; Iб, 83,5, 128/0,3, 1,5067, 1,127; Iв, 81,7, т. пл. 49—50,2°, —, —; IIa, 82, 101—102/0,6—0,7, 98/0,4, 1,5184, 1,208; IIб, 71,5, 143/0,45, 1,5126, 1,119; IIв, 82, т. пл. 118—120° (из сп.), —, —; III, 86,5, 68/5,5, 1,4738, 1,143; IV, 90, 70/4,4, 1,4640, 1,124; Va, 76,6, 68/29,

1,4621, 1,161; Vб, 88,1, 102/2,9, 1,4756, 1,074. Приводятся исходное в-во, продукты р-ции с J_2 в C_6H_6 (в скобках выход в %), т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$: **Iа**, *цикло*-C_5H_9J (36), *цикло*-$C_5H_9(CH_3)_2SnJ$ (33,8), 77/0,5, 1,5758; (*цикло*-$C_5H_9)_2$-$(CH_3)SnJ$ (45,6), 115/0,7, 1,5836; **Iб**, *цикло*-$C_5H_9(C_4H_9)_2$-SnJ (39,3), 125/0,4, 1,5497; **Iв**, C_6H_5J (91,6); **IIа**, *цикло*-$C_6H_{11}J$ (**VII**) (45,4), *цикло*-$C_6H_{11}(CH_3)_2SnJ$ (**VIII**), (44,2), 86/0,65, 1,5717; (*цикло*-$C_6H_{11})_2(CH_3)SnJ$ (**IX**), (45,1), 134/0,4, 1,5786; **IIб**, *цикло*-$C_6H_{11}(C_4H_9)_2SnJ$ (54,2), 136/0,6, 1,5494; (*цикло*-$C_6H_{11})_2(C_4H_9)SnJ$ (36,8), 160/0,7, 1,5630; **IIв**, C_6H_5J (88,0); **III**, (*втор*-$C_4H_9)(CH_3)_2SnJ$ (25,0), 84/5,5, 1,5510; (*втор*-$C_4H_9)_2(CH_3)SnJ$ (56,1), 71/0,25, 1,5498; **IV**, C_4H_9J (21,5), $(C_4H_9)(CH_3)_2SnJ$ (27,6), 88—89/5,4, 1,5467; $(C_4H_9)_2(CH_3)SnJ$ (65,5), 82/0,35, 1,5375; **V**, (*изо*-$C_3H_7)(CH_3)_2SnJ$ (50,6), 77—78/9,2, 1,5553; (*изо*-$C_3H_7)_2(CH_3)SnJ$ (23,4), 96/7,6, 1,5518. К реактиву Гриньяра (из 0,42 моля *цикло*-$C_6H_{11}Cl$ в 200 *мл* **VI** и нескольких капель C_2H_5Br) добавляют 0,16 моля $(CH_3)_2SnCl_2$ в 70 *мл* **VI**, кипятят 22 часа, после обычной обработки получен **IIа**. К 0,108 моля **IIа** в 300 *мл* C_6H_6 добавляют 0,108 моля J_2 и кипятят 1 час, выделен **VII—IX**. С. Иоффе

50439. **Синтезы с помощью азот-илидов и фосфориленов. В и т т и г** (Synthesen über Stickstoff-ylide und Phosphor-ylene. W i t t i g G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 347—361 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 794.

50440. **Исследование три-*н*-бутилфосфата. Части I—III. К е н н е д и, Г р и м л и** (Tri-*n*-butyl phosphate studies. Parts I, II, III. K e n n e d y J., G r i m l e y S. S. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № CE/R 968, 26 pp., 4 pp., ill.) (англ.)

В технич. $(RO)_3P(O)$ (**I**) (здесь и далее $R =$ *н*-C_4H_9) могут содержаться примеси $POCl_3$, $ROP(O)(OH)_2$ (**II**), $(RO)_2P(O)OH$ (**III**) (~2,5%), ROH (~3—4%), альдегидов и кетонов (~0,03%) (образующихся наряду с ROH в процессе брожения), $(RO)_2P(O)H$ (⩽0,005%) и $(RO)_2P(O)$-$O(O)P(OR)_2$ (**IV**) (~0,15%). На основании изученной скорости гидролиза **I — III** предложен метод отделения **II — III** и их идентификации по т-ре плавления их S-бензилтиурониевых солей. Рекомендуется метод очистки **I**, в том числе от **IV** и кетонов. К 0,5 *л* 0,4%-ного NaOH прибавляют 100 *мл* технич. **I**, нагревают до отгонки ~200 *мл* дистиллята. Я. Комиссаров

50441. **Исследование органических амидофосфорных соединений. I. Получение диалкиловых эфиров амидофосфорной кислоты. Т у н Ц з э н - ш о у** (T u n g T z e n g - s h o u), Хуасюэ сюэбао, Acta chim sinica, 1957, 23, № 4, 307—312 (кит.; рез. англ.)

Усовершенствован метод получения $(R'O)_2P(O)NR_2$ (**I**) по схеме: $(R'O)_2P(O)H$ (**II**) $+ 2R_2NH + CCl_4 \rightarrow$ **I** $+ CHCl_3 + R_2NH \cdot HCl$ (**III**). Р-цию можно проводить без выделения **II** прибавлением PCl_3 к смеси спирта и CCl_4 и добавлением амина. **I** можно получать прибавлением конц. р-ра KOH к смеси **II**, **III** и CCl_4. При получении $C_6H_5OP(O)(NHC_6H_5)Cl$ р-цией $C_6H_5OPOCl_2$ с $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ для связывания HCl можно использовать вместо диметилциклогексиламина гранулированный NaOH или KOH. При попытке синтеза $(CH_3)_2NP(O)$-$(OC_2H_5)Cl$ нагреванием $C_2H_5OPOCl_2$ с $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ получена смола. Получены следующие в-ва (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, $n^{20}D$): **I** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), 83, 98/16—17, 1,4225; **I** ($R = R' = C_2H_5$), 86, 102—104/13, 1,4240; $(RO)_2P(O)NHC_6H_5$ (**IV**) ($R = C_2H_5$), 62, 93—94,5, —; **IV** ($R =$ *изо*-C_3H_7), 58, 119—120, —; **IV** ($R = CH_3$), 60, 84—85,5, —.

Я. Комиссаров

50442. **Органические фосфаты. III. Изучение алкоголиза некоторых циклических фосфатов. IV. Синтезы некоторых *бис*-(2-оксиалкил)- и метил-2-оксиалкилфосфатов. У к и т а, Н а г а с а в а, И р и э** (Organic phosphates. III. Studies on alcoholysis of several cyclic phosphates. IV. Synthesis of several *bis* (2-hydroxyalkyl) and methyl 2-hydroxyalkyl phosphates. U k i t a T y u n o s i n, N a g a s a w a K i n z o, I r i e M a s a c h i k a), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 208—214, 215—218 (англ.)

III. Изучен алкоголиз в присутствии к-т $OCH_2CH(CH_2OH)OP(O)OH$ (**I**), $OCH_2CH(CH_3)OP(O)OH$ (**II**), $OCH(CH_3)CH(CH_3)OP(O)OH$ (**III**) и $OCH_2CH_2OP(O)OH$ (**IV**). При р-ции Ва соли **I** с $C_6H_5CH_2OH$ (**V**) в присутствии CF_3COOH (**VI**) получена смесь Ва-солей $HOCH_2CH(OH)$-$CH_2OP(O)(OH)OCH_2C_6H_5$ (**VII**) и $HOCH_2CH(CH_2OH)OP(O)$-$(OH)OCH_2C_6H_5$ (**VIII**) (1 : 1). При этанолизе Ва-соли **I** в присутствии **VI**, CCl_3COOH (**IX**) и HCl получен продукт, при хроматографировании которого на бумаге R_{f_1} 0,66, Действием **V** на Ва-соль **II** и последующим дебензилированием выделен только $CH_3CH(OH)CH_2OP$-$(O)(OH)_2$ (R_{f_1} 0,27 и R_{f_2} 0,58). Миграции $P(O)(OH)_2$-группы в этом случае не наблюдается. Приведены в скобках значения R_{f_1} продуктов алкоголиза Ва-соли **II** различными спиртами: CH_3OH (0,70), спирт (0,74), C_3H_7OH (0,75), *изо*-C_3H_7OH (0,75), **V** (0,84), пропиленгликоль (0,74). При этанолизе Ва-соли **II** в присутствии **IX**, CH_3COOH и H_2SO_4 наиболее активна **IX**. Приводятся значения R_{f_1} при алкоголизе Ва-солей **III** (1-ая цифра) и **IV** (2-ая цифра): CH_3OH (0,73, 0,63), спирт (0,78, 0,68), C_3H_7OH (0,82, 0,71), *изо*-C_3H_7OH (0,82, 0,71), **V** (0,86, 0,82), 2,3-бутандиол (0,72, —), CH_2OHCH_2OH (—, 0,55). Во всех р-циях алкоголиза наиболее активны первичные спирты. К 0,8 *г* Ва-соли **I**, 30 *мл* **V** и 2 *мл* **VI** через 24 часа (~20°) добавляют 150 *мл* воды, экстрагируют избыток **V** эфиром, добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 9, после отделения $BaCO_3$ и хроматографирования на бумаге продукт с R_{f_1} 0,78 и R_{f_2} 0,70 является смесью **VII** и **VIII**, что подтверждено окислением KJO_4.

IV. Синтезированы $HOCH(R)CH(R')OP(O)(OH)OCH_2R''$ (**X**), где $R = R' = R'' = H$ (**Xа**); $R = CH_3$, $R' = R'' = H$ (**Xб**); $R = R' = CH_3$, $R'' = H$ (**Xв**); $R = R' = H$, $R'' = CH_2OH$ (**Xг**) и $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = CH_3CH(OH)$- (**X**)д, и определены R_f при хроматографировании на бумаге. К смеси 2,05 *г* $HOCH_2CH_2OP(O)(OH)_2$ (**XI**), 10 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 100 *мл* эфира добавляют эфирный р-р 2,85 *г* CH_2N_2, через 1 час (~20°) действием $Ba(OH)_2$ при pH 8—9 получена Ва-соль **Xа**, R_{f_1} 0,63, R_{f_2} 0,65. К охлажд. до 0° р-ру 2 *г* $HOCH(CH_3)CH(CH_3)OP(O)(OH)_2$ в 5 *мл* CH_3OH и 150 *мл* эфира добавляют 2,5 *г* CH_2N_2 в 100 *мл* эфира, перемешивают 2 часа, после удаления р-рителя экстрагируют 5 н. $NH_3 +$ *изо*-C_3H_7OH (1 : 2) и выделяют в виде циклогексиламиновых солей (ЦС) **Xв**, т. пл. 108—111° (из ацетона), R_{f_1} 0,73, R_{f_2} 0,78 и 0,17 *г* $CH_3OCH(CH_3)CH(CH_3)OP(O)(OH)OCH_3$, т. пл. 134—135,5, R_{f_1} 0,84, R_{f_2} 0,87. 2,34 *г* окиси пропилена, 3,03 *г* CH_3KHPO_4 и 50 *мл* воды нагревают 6 час. при 110—120°, выделен **Xб** в виде Ва-соли, R_{f_1} 0,70, R_{f_2} 0,67. К суспензии 5 *г* Ва-соли **XI** в 50 *мл* воды прибавляют ионообменную смолу для удаления катиона, добавляют водн. р-р KOH до pH 5, упаривают до 15 *мл*, добавляют 22 *г* окиси этилена в 50 *мл* воды и нагревают 4 часа при 80—85°; действием $Ba(OH)_2$ выделена Ва-соль **Xг**, R_{f_1} 0,55, R_{f_2} 0,59. Из 1,7 *г* $CH_3CH(OH)CH_2OP(O)(OH)(OK)$ и 1,2 *мл* окиси пропилена в 30 *мл* воды получена **Xд** в виде ЦС, т. пл. 125—128°, R_{f_1} 0,74, R_{f_2} 0,81. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 32546. С. Иоффе

50443. **Реакции замещения фосфонуксусного эфира и фосфонацетона. П у д о в и к А. Н., Щ е л к и н а**

Л. П., Баширова Л. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2367—2371

Изучены р-ции алкилирования натрийфосфонуксусного эфира (I) и натрийфосфонацетона (II). При действии $CH_3OCH_2CH_2CH{=}CHCH_2Cl$ (III) на I образуется $(C_2H_5O)_2P(O)CHRCOOC_2H_5$ (IV) ($R = CH_3OCH_2CH_2CH{=}{=}CHCH_2$) (IVa), после окисления которого $KMnO_4$ выделена $CH_3OCH_2CH_2COOH$. При взаимодействии I с $CH_3CH{=}CHCH_2Cl$ (V) или $CH_3CHClCH{=}CH_2$ (VI) образуется IV ($R = CH_3CH{=}CHCH_2$) (IVб). Р-ция I с эфирами хлоруксусной и α-бромизомасляной к-т протекает очень медленно. Действием $BrCH_2COOC_2H_5$ (VII) на I получен IV ($R = CH_2COOC_2H_5$) (IVв), а р-цией с $CH_3CHBrCOOCH_3$ (VIII) синтезирован IV ($R = CH_3CH{-}COOCH_3$) (IVг). Взаимодействием I с $CH_2ClOC_4H_9$ (IX) получен IV ($R = C_4H_9OCH_2$) (IVд). Р-ция I с бромацетоном протекает очень бурно, но выделить индивидуальные продукты не удалось. При р-циях II с VII и VIII образуются $CH_3COCHRPO(OC_2H_5)_2$ (Xa, б, где а $R = CH_2COOC_2H_5$, б $R = CH_3CHCOOCH_3$). Взаимодействием II с бромацетоном (XI) получен X ($R = CH_3OCH_2$) (Xв). Р-ция II с $CH_2ClOC_2H_5$ и IX проходит легко, но выделить продукты р-ции не удалось из-за осмоления во время разгонки. К 3,4 *г* Na в 150 *мл* эфира постепенно при перемешивании прибавили 35 *г* фосфонуксусного эфира (XII) и затем 20 *г* III, выход IVa 12 *г* (здесь и далее при описании в-в перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 167—169/4, 1,4526, 1,0718. К эфирному р-ру I (из 3,4 *г* Na, 150 *мл* эфира и 35 *г* XII) прибавили 21,4 *г* V, выход IVб, 13,5 *г*, 156—157/10, 1,4458, 1,0617. При р-ции VI в C_6H_6 выход IVб 10,8 *г*. К эфирному р-ру I (из 1,54 *г* Na и 15 *г* XII) прибавили 15 *г* VII, после нагревания 6 час. выход IVв 6 *г*, 165—166/3,5, 1,4402, 1,1355. Из I и 11,2 *г* VIII получено 8,6 *г* IVг, 151—153/2,5, 1,4432, 1,1434, а из 10 *г* IX получено 3,3 *г* IVд, 177—178,3, 1,4415, 1,0612. К эфирному р-ру II [из 1,77 *г* Na и 15 *г* фосфонацетона (XIII) в 100 *мл* эфира] прибавили 20 *г* VII и нагревали 8 час., выход Xa 6,5 *г*, 148—149/3, 1,4430, 1,1283. Из II и 20 *г* VIII (нагревание 12 час. и после замены эфира на C_6H_6 еще 4 часа) выход Xб 5,5 *г*, 151—153/3, 1,4556, —. Из II (из 1,63 *г* Na и 14 *г* XIII) и 12 *г* XI в эфире получено 4,5 *г* Xв, 125—126/9, 1,4510, 1,1415. М. Энглин

50444. **Винильные производные металлов. VI. Получение, свойства и некоторые реакции тривинильных соединений элементов V группы.** Майер, Сейферт, Стоун, Рохов (Vinyl derivatives of the metals. VI. Preparation, properties and some reactions of trivinyl compounds of group V elements. Maier Ludwig, Seyferth Dietmar, Stone F. G. A., Rochow Eugene G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5884—5889 (англ.)

В продолжение работы (см. сообщение V, РЖХим, 1958, 17999) описан синтез R_3P (здесь и далее $R = CH_2{=}CH$), R_3As, R_3Sb и R_3Bi действием $CH_2{=}CHMgBr$ (I) на соответствующие трихлориды. Из $C_6H_5PCl_2$ (II) и I получен $C_6H_5PR_2$ (III). Полученные в-ва легко окисляются на воздухе, R_3Sb и R_3Bi самовоспламеняются на воздухе. R_3As в атмосфере N_2 устойчив при нагревании. R_3Bi не разлагается при кипячении в вакууме при 100°, частично разлагается через месяц при ~20°. Приводятся выходы в %, т. кип. в °С/760 *мм* (экстраполировано), т. пл. в °С и константы Трутона: R_3P, 18, 117, —110, 20,7; R_3As, 62, 129,8, —125,6, 21,1; R_3Sb, 66, 149,9, —157, 21,8; R_3Bi, 23, 158,1, —124,5, 26,5. Присоединением CH_3J, C_2H_5J и $CH_2{=}CHBr$ получены следующие в-ва (указана т. разл. в °С): $R_3P(CH_3)J$, 198—200; $R_3P(C_2H_5)J$, 327—328; R_4PBr, 105—140; $R_3As(CH_3)J$, 154—156; $R_3As(C_2H_5)J$, 184—185; $R_3Sb(CH_3)J$, 119—120. R_3As присоединяет безводн. HCl с образованием R_3HAsCl. R_3Bi даже при 100° не присоединяет галоидных алкилов. R_3P с BF_3 и CS_2 образует продукты присоединения (1 : 1). Действием J_2 на R_3As или R_3Sb в CCl_4 получены R_3AsJ_2 (IV) и R_3SbJ_2 (V), при термич. разложении которых образуются R_2AsJ (VI) и R_2SbJ (VII). Перераспределением R_3As и $AsBr_3$ получены $RAsBr_2$ (VIII) и R_2AsBr (IX). Действием $AsCl_3$ на R_3As получена смесь R_2AsCl (X), $RAsCl_2$ (XI) и $AsCl_3$, разделение которой проведено действием *н*-C_4H_9MgBr, причем получены $C_4H_9AsR_2$ (XII), $(C_4H_9)_2AsR$ (XIII) и $(C_4H_9)_3As$ (XIV). Из R_3Sb и $SbBr_3$ получены $RSbBr_2$ (XV) и R_2SbBr (XVI), а при действии *н*-C_4H_9MgBr выделены $(C_4H_9)_2SbR$ (XVII) и $(C_4H_9)_3Sb$ (XVIII). Из $(C_4H_9)_2SnR_2$ (XIX) и $AsBr_3$ получены VIII и IX. Из XIX и $AsCl_3$ получены смесь X и XI, $(C_4H_9)_2SnRCl$ (XX) и $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (XXI). К 1,5 моля I в 0,5 *л* тетрагидрофурана (XXII) добавляют в атмосфере N_2 0,387 моля $AsCl_3$ в 0,5 *л* XXII, кипятят 1 час, охлаждают до ~20° и гидролизуют 150 *мл* р-ра NH_4Cl, получен R_3As, т. кип. 45—46°/41 *мм*; $(R_3As)_2PtCl_2$, т. пл. 90°. К р-ру I (из 1,5 моля $CH_2{=}CHBr$) в 0,5 *л* XXII добавляют 0,4 моля II в 200 *мл* XXII, после кипячения 1 час. получено 4 *г* III, т. кип. 55°/0,5 *мм*. При термич. разложении $R_3Sb(CH_3)J$ образуется R_3Sb, выход 79,5%, т. кип. 53°/32 *мм*; $(R_3Sb)_2PtCl_2$, т. пл. 113—114° (разл.). При термич. разложении V в вакууме получен с малым выходом VII, т. кип. 69°/1,3 *мм*. Из IV получен VI, т. кип. 83°/17 *мм*. Из 104 ммолей $AsBr_3$ и 53 ммолей R_3As получен VIII, выход 37,8%, т. кип. 74—76°/14 *мм*. Из 67 ммолей R_3As и 33,5 ммоля $AsBr_3$ получен IX, выход 34,2%, т. кип. 59°/19 *мм*. Из 0,184 моля R_3As и 0,387 моля $AsCl_3$ (100°, 5 час. в N_2) получено 87,6 *г* фракции с т. кип. 60—60,5°/39 *мм* состава: $AsCl_3$ 24,42%, XI 53,03%, X 22,55%. Из 43,3 *г* этой фракции действием эфирного р-ра *н*-C_4H_9MgBr (из 102,8 *г* C_4H_9Br) получено 3,6 *г* XII, т. кип. 56°/12 *мм*, 9,9 *г* XIII, т. кип. 52—53°/1,5 *мм*, и 5,03 *г* XIV, т. кип. 76°/1,2 *мм*. Из 37,5 ммоля R_3Sb и 75 ммоля $SbBr_3$ (30 мин., 65°/30 *мм*) получено 3,2 *г* XVI, т. кип. 42,5°/0,7 *мм*, и 6,3 *г* смеси $SbBr_3$ и XV с т. кип. 70—72°/0,6 *мм*, т. пл. ~65°. Из 89 ммолей R_3Sb и 177 ммолей $SbBr_3$ получено 40,5 *г* смеси, из которой действием *н*-C_4H_9MgBr получены 4,6 *г* XVII, т. кип. 90°/2,5 *мм*, и 3,9 *г* XVIII, т. кип. 76°/0,5 *мм*. Нагреванием (6 час., 100°, N_2) 0,1 моля XIX с 0,075 моля $AsBr_3$ получен IX, выход 81%. Из 0,05 моля XIX и 0,1 моля $AsBr_3$ получен VIII с выходом 39,4%. Из 0,1 моля XIX и 0,1 моля $AsCl_3$ (3,25 часа, 100°) получено 15 *г* смеси X и XI с т. кип. 60°/38 *мм*, 14 *г* XX, т. кип. 84°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4973, и 15 *г* XXI. С. Иоффе

50445. **Превращения йодистых полифторалкилов.** Хауптшейн, Брейд, Лолор (Transformations of polyfluoroalkyl iodides. Hauptschein Murray, Braid Milton, Lawlor Francis E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6248—6253 (англ.)

При УФ-облучении $R[CF_2CF(CF_3)]_nJ$ (I), где $R = CF_3$ (Ia), или C_3F_7 (Iб), в присутствии Hg получены теломеры $R[CF_2CF(CF_3)]_n [(CF_3)CFCF_2]_nR$ (II), где $R = CF_3$ (IIa), или C_3F_7(IIб) и $n = 2 - 8$. Из первичных RJ только C_3F_7J (III) в этих условиях образует *н*-C_6H_{14}. Приведены для IIa значения *n*, % превращения, т. кип. в °С/*мм*, *n D*, в скобках т-ра в °С, т. пл. в °С: 4, 85, 93/10, 1,3040 (25), ~—26; 6, 78, 94—95/0,1, 1,3152 (26), ~15. То же для IIб: 2, 94, 95/45, 1,2945 (21), <—80; 4, 89, 127/10, 1,3079 (28), ~—1; в среднем 6, 88, 120—152/<0,1, 1,3137 (39), ~—35; в среднем 8, 76, 159—193/<0,1, —, 42—48. II получены также термич. теломеризацией I в присутствии HgO. С худшими выходами теломеры получены нагреванием Iб, нагреванием в присутствии Hg или конц. H_2SO_4, нагреванием Iб в присутствии избытка $CF_3CF{=}CF_2$. В последнем случае из III наряду с IIб ($n = 2$) получен также перфтордиметилциклобутан и изомер C_6F_{14}. Фторированием Iб получены $C_3F_7[CF_2CF$-

$(CF_3)]_nF$ (IV), а хлорированием из **Iб** получены C_3F_7-$[CF_2CF(CF_3)]_nCl$ (V). Приведены для **IV** значение *n*, % превращения, т. кип. в °С/*мм*, (в скобках т-ра в °С), т. пл. в °С: 3, 75, 115—116/98, 1,290 (30), ~ —40; 4, 75, 143—145/95, 1,3003 (30), ~ —10; 5, 75, 173/95, 1,3067 (30), ~15; в среднем 6, 75, 84—143/~0,1, 1,3112 (29), ~20; в среднем 9, 75,130—180/<0,1, —, 58—64. То же для **V**: 1, 100, 84/760, 1,2826 (26), <—80; 2, 89, 134/760, 1,299 (22), <—80; 3, 98, 75/8, 1,3091 (20), <—80; 4,85, 112/10, 1,3169 (20), ~—15; в среднем 5, 81, 66—96/<0,1, 1,3172 (30), ~10; в среднем 6, 81, 96—117/<0,1, 1,3205 (31), ~25; в среднем 8, 81, 117—150/<0,1, —, 38—42; в среднем 9, 81, 150—170/<0,1, —, 58—70. Действием S на **Iб** ($n = 1$) при 175—180° (75—112 час.) получены $[C_4F_9CF(CF_3)]_2S_n$ (VI), где $n = 2{,}5$, что указывает на большую хим. активность связи $CF(CF_3)—J$ по сравнению с $CF_2—J$. Приводятся для **VI** значение *n*, т. кип. в °С/*мм*, *n D* (в скобках т-ра в °С): 2, 94,8, 1,3300 (23); 3, 66/<0,1, 1,3469 (28,8); 4, ~80/<0,1, 1,3791 (20); 5, —, 1,3975 (19,5). Из $CF_2ClCFClJ$ (**VII**) и S с низким выходом получены $(CF_2ClCFCl)_2S_n$ (**VIII**), где $n = 2—5$. Действием на $CF_2ClCFClCF_2CFClJ$ (**IX**) Zn в $(CH_3CO)_2O$ и CH_2Cl_2 получен $(CF_2ClCFClCF_2CFCl)_2$ (**X**). В этих условиях **Iб** ($n = 1$) образует с низким выходом только смесь изомерных C_6F_{12}. Из $CF_2ClCFClJ$ нагреванием 18 час. с HgO при 220—232° получен с выходом 10% $CF_2ClCFClCFCl$-CF_2Cl. Приведена кинематич. вязкость при различных т-рах для **II**, **IV** и **V**, а также частоты ИК-спектров для некоторых **I**, **II**, **IV — VI**. Нагреванием 0,335 моля **Iб** ($n = 2$) с 1,055 моля Cl_2 (17 час., 203°) получен **V** ($n = 2$). 0,35 моля **Iб** (*n* в среднем 6) нагревают с 4,27 моля CoF_3 (1,5 часа, 190°; несколько часов, 230—250°) и получают **IV** (*n* в среднем 6). 1 ммоль **Iб** ($n = 1$) и 10 *мл* Hg нагревают при встряхивании и облучении в атмосфере N_2 72 часа и получают **IIб** ($n = 1$). Из 0,1 моля III и 10 *мл* Hg при облучении через 9 дней получен C_6F_{14} с выходом 98%. Нагреванием 5 *г* **Iб** ($n = 1$) и 3 *г* HgO (40 час., 148°; 15 час. 235°) получено 1,5 *г* **IIб** ($n = 1$). Из 0,1 моля **IX** в 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 80 *мл* CH_2Cl_2 и 0,1 *г-атома* Zn (5 час., 10—32°) получен **X** с выходом 83%. 0,108 моля **Iб** ($n = 1$) и 33,5 *г* S нагревают в атмосфере N_2 112 час. при 172—176°. выход смеси **VI** 78%. Из 11 ммолей **VI** (*n* в среднем 2,5) нагреванием с 59 ммолями Cl_2 (125 час., 105°) получено 17 ммолей $C_4F_9CF(CF_3)SCl$ с т. кип. 63—63,8°/97 *мм*, $n^{30}D$ 1,3237. 1 моль **VII** и 64 *г* S нагревают 12,2 часа при 187°, получено 90 *г* смеси **VIII**, из которой выделены фракции: т. кип. 67—69°/0,5 *мм*, $n^{30}D$ 1,4638 (смесь $n = 2$ и 3); т. кип. 83—84°/0,5 *мм*, $n^{29}D$ 1,4888 ($n = 3$), и т. кип. 112—118°/0,5 *мм*, $n^{29}D$ 1,5217 ($n=4$).

С. Иоффе

50446. **Новый синтез фторированных кетонов.** Сайкс, Татлоу, Томас (A new synthesis of fluoro-ketones. Sykes A., Tatlow I. C., Thomas C. R.), J. Chem. Soc., 1956, Apr. 835—839 (англ.)

Взаимодействием CF_3COOH (**I**) с RMgX получен ряд CF_3COR (**II**). Аналогично из C_3F_7COOH и CH_3MgJ синтезирован $C_3F_7COCH_3$ (**III**). Кетоны **II** и **III** реагируют с 2 н. NaOH при 50—60° по схеме галоформного распада с образованием RCOOH и CHF_3 или C_3F_7H. В типичном опыте к CH_3MgJ (из 10,3 моля CH_3J) в дибутиловом эфире прибавляют 0,1 моля **I** и смесь перемешивают 19 час. при 10—15° или 2 часа при 75—80°. Приводятся для **II** R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, в скобках т-ра в °С, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С: CH_3, 62—65, 21,5—22,5, —, 137,5—138,5; C_2H_5, 52, 45—45,5/741, 1,3069 (16), 89,5—91, семикарбазон, т. пл. 128—129°; *изо*-C_3H_7, 51, 58, —, 80,5—81,5; *н*-C_4H_9, 63, 89,5—90,5, 1,3485 (19), 48,5—49; *трет*-C_4H_9, 28, 69—70, 1,3515 (20), 121—122; C_6H_5, 62, 152—153/759, 1,4597 (20), 106—107,5. То же для **III**: CH_3, 41, 63—64, —, 75,5. **II** ($R = C_2H_5$) получен также окислением $CF_3CHOHC_2H_5$ действием $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4, выход 70%.

Я. Комиссаров

50447. **Химический эффект трифторметильной группы. V. Реакции этилового эфира β-трифторметилглицидной кислоты; синтез 2-амино-3-окси-4,4,4-трифтормасляной кислоты.** Вальборский, Бом (Chemical effects of the trifluoromethyl group. V. Reactions of ethyl β-trifluoromethylglycidate; the synthesis of 2-amino-3-hydroxy-4,4,4-trifluorobutyric acid. Walborsky H. M., Baum M. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 187—192 (англ.)

Синтез $CF_3CHOHCH(NH_2)COOH$ (вероятно *эритро*-формы) (**I**) осуществлен двумя путями. Из этилового эфира (ЭЭ) 4,4,4-трифторацетоуксусной к-ты (**II**) получен ЭЭ 2-фенилгидразоно-3-кето-4,4,4-трифтормасляной к-ты (**III**); восстановлением **III** $NaBH_4$ в CH_3OH получена смесь фенилгидразонов метилового эфира (**IV**) и ЭЭ 2-кето-3-окси-4,4,4-трифтормасляной к-ты (**V**) (геометрич. изомер **IV**). Соответствующие геометрич. изомеры фенилгидразона 2-кето-3-окси-4,4,4-трифтормасляной к-ты (**VI** и **VII**) дали при гидрировании **I**, а также циклогексиламмониевые соли **VI** и **VII** (**VIII** и **IX**). Другим путем из **II** получен ЭЭ 2-хлор-3-кето-4,4,4-трифтормасляной к-ты (**X**), из которого при восстановлении образовались 2 изомерных ЭЭ 2-хлор-3-окси-4,4,4-трифтормасляной к-ты, вероятно, *эритро*-(**XI**) и *трео*-(**XII**) формы. Оба изомера превращены в один ЭЭ β-трифторметилглицидной к-ты (вероятно, *транс*-форма) (**XIII**). Амид β-трифторметилглицидной к-ты (**XIV**) образуется как из **XI** и **XII**, так и из **XIII**. Кроме того, **XIII** превращен в **I**, а также в амид **I** (**XV**) и аналогично в этиламид 2-этиламино-3-окси-4,4,4-трифтормасляной к-ты (**XVI**). Действием $LiAlH_4$ **XIII** превращен в 1,3-диокси-4,4,4-трифторбутан (**XVII**), тогда как из ЭЭ β-метилглицидной к-ты (**XVIII**) образуется смесь 1,2- и 1,3-гликолей. К 1,35 моля CH_3COONa в 192 *мл* воды и 0,25 моля **II** в 520 *мл* спирта за 50 мин. при < 10° прибавлен диазораствор из 0,25 моля $C_6H_5NH_2$; через 5 час. (20°) выделен **III**, выход 62%, т. пл. 82—83° (из петр. эф.); выделено также немного фенилгидразона ЭЭ глиоксалевой к-ты, т. пл. 126—127° (из эф.-петр. эф.). Р-р 0,167 моля $NaBH_4$ в 300 *мл* CH_3OH прибавлен к взвеси 0,167 моля **III** в 0,5 *л* CH_3OH при < 15°; через 1 час (20°) после обычной обработки выход **IV** 35,4%, т. пл. 103—104° (из эф.-петр. эф.), выход **V** 6,2%, т. пл. 153—154° (из водн. сп.). Омылением **IV** и **V** действием 3 н. NaOH (1 мин., 100°) получены соответственно **VI**, выход 73%, т. пл. 146—147° (из эф.-петр. эф.), и **VII**, выход 75%, т. пл. 162—163° (из эф.-петр. эф.). Гидрированием 15,3 ммоля **VI** в 160 *мл* воды в присутствии 1 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$ (3 *ат* H_2, 7 час.) получено 1,21 *г* **VIII**, т. пл. 156—157° (из эф.-петр. эф.), и **I**, выход 30%, т. пл. 192—194° (разл.; из водн. сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 152—153° (из бзл.). Аналогично из **VII** получена **IX**, т. пл. 188—189° (из сп.-ацетона), и 28% **I**. Из **VIII** и **IX** при подкислении образуются соответственно **VI** и **VII**. Через 2,44 моля **II** при < 20° пропускают Cl_2 до привеса 180 *г*; выделен **X**, выход 87%, т. кип. 67—71°/35 *мм*, $n^{23}D$ 1,3880. Из 0,412 моля **X** в 30 *мл* воды и 0,112 моля $NaBH_4$ в 25 *мл* воды (0,5 часа, < 5° и 17 час., 20°) получено 26% смеси эфиров, из которой выделено 11,05 *г* **XI**, т. кип. 87,5°/11 *мм*, $n^{22}D$ 1,3931, и 6,35 *г* **XII**, т. кип. 93°/11 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4022. К взвеси 0,272 моля NaH в 75 *мл* эфира за 0,35 часа при охлаждении прибавлен р-р 0,272 моля **XI** или **XII** в 150 *мл* эфира; через 16 час. (20°) выделен **XIII**, выход 49%, т. кип. 146°, $n^{23,5}D$ 1,3680; к-та, т. кип. 105°/35 *мм*, т. пл. 85—86° (из эф.-петр. эф.). Смесь 4 *мл* конц. р-ра NH_4OH и 23,4 ммоля **XIII** встряхивали 5 мин., выход **XIV** 13,8%,

т. пл. 121—123° (из водн. сп.). В тех же условиях из XI или из XII получен XIV. При нагревании смеси 5,2 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 1,45 *мл* воды, 3,6 *мл* 6 н. NH_4OH и 10,64 ммоля XIII (36 час., 40—45° и 12 час., 45—55°) получено 13% I. Из 8,15 ммоля XIII и 10 *мл* конц. NH_4OH (0,5 часа, 0° и 17 час., 20°) получен XV, т. пл. 122—123° (из сп.). Аналогично, из XIII и $C_2H_5NH_2$ выход XVI 93%, т. пл. 133—134° (из эф.). Действием 42,2 ммоля $LiAlH_4$ в эфире на 17,1 ммоля XIII (20 час., кипячение) получен XVII, выход 33%, т. кип. 118°/34 *мм*; монофенилуретан, т. пл. 97—98° (из петр. эф.). В тех же условиях XVIII (т. кип. 95—97°/60 *мм*) дал смесь (выход 54%, т. кип. 115—118°/40 *мм*), которая по анализу с HJO_4 содержала 23,5% 1,2-гликоля. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 22783. А. Берлин

50448. Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевин. III. Синтез фторзамещенных диарилмочевин. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2848—2851

Описан синтез 2,2',4,4'-тетрафтор-(I) и 2,2',4,4',5,5'-гексафтор-(II)-дифенилмочевины. Диазотированием 89 *г* *м*-фенилендиамина в 860 *мл* HCl (*d* 1,18), 713 *мл* 45%-ной HBF_4 и 190 *г* льда получен *м*-FC_6H_4F (III), выход 73,4%. В HNO_3 (*d* 1,5) прибавляют по каплям при 0—5° C_6H_5F, выделен *n*-$FC_6H_4NO_2$ (IV), выход 52%, т. пл. 21—22°. Аналогично из III синтезирован 2,4-дифторнитробензол, выход 92,4%. К нагретой до 96—98° смеси 696 *г* чугунных стружек, 1992 *мл* воды, 62,5 *мл* 40%-ной CH_3COOH и 2—3 капель эмульгатора ОП-7 постепенно прибавляют 240 *г* IV, через 3 часа отгоняют с водяным паром *n*-$FC_6H_4NH_2$, выход 85,3%. Аналогично получены 2,4-дифторанилин (V), 2,5-дифторанилин и 2,4-5-трифторанилин (VI) с выходом 78, 73 и 89,2% соответственно. В смесь 98 *г* CCl_4, 28,78 *г* Na_2CO_3, 24,8 *г* VI и нескольких капель ОП-7 пропускают 4 часа при 20° $COCl_2$, через 12 час. отделяют II, выход 97%, т. пл. 234—235°. Тем же методом из 2 *г* V получено 1,9 *г* I (возгоняется, не плавясь при 223—260°). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 50295. Ф. Величко

50449. Фторхиноны. I. Синтез фторанила путем обмена галоида. Валленфельс, Драбер (Über Fluorchinone, I. Synthese von Fluoranil durch Halogenaustausch. Wallenfels Kurt, Draber Wilfried), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2819—2832 (нем.)

При пропускании паров 20 *г* хлоранила (I) в токе N_2 (~1 *л/час*, 7—8 час.) над безводн. KF при 350° образуется фторанил (II), выход 25%, т. пл. 179° (после возгонки при 50°/15 *мм*). При 200—320° образуются неразделимые смеси I, фтортрихлорхинона, дифтордихлорхинона и трифторхлорхинона, дающих, по-видимому, смешанные кристаллы. При применении разных фторидов получены следующие результаты (перечислены фторид, т-ра р-ции в °С, выход смеси хинонов в %, содержание F в ней в %): NaF, 350, 64, 0,2; KF, 250, 40, 18,5; KF, 350, 38, 22,4; CsF, 250, 27, 23,2; CsF, 350, 0, —; AgF, 250, 45, 20,9. Каталитич. гидрирование 5 *г* смеси хинонов, содержащей 33% F (после возгонки при 95°/20 *мм*), в толуоле с PtO_2 привело к смеси гидрохинонов, из которой тетрафторгидрохинон (III) отгоняется с парами р-рителя в N_2 и кристаллизуется при —15°; выделено 100—150 *мг* III, т. пл. 166—167°; диметиловый эфир (из III и CH_2N_2), т. пл. 51,5° (из разб. сп.). Из 0,25 ммоля III в 5 *мл* эфира и PbO_2 (3 × 0,25 ммоля) в присутствии $MgSO_4$ получено 64% II. Полученную смесь гидрохинонов удалось разделить на компоненты хроматографированием на бумаге с вымыванием насыщ. SO_2 смесью CH_3OH-вода (1 : 9 по объему) при 20°; приведены величины *Rf* III и фторхлоргидрохинонов. Из 4 ммолей I в 50 *мл* CH_3OH и 1 *г* KF (2 часа, 20°) получен 2,5-дихлор-3,6-диметоксибензохинон, выход 47%, т. пл. 141° (из CH_3COOH). Аналогично из броманила, спирта и KF получен 2,5-дибром-3,6-диэтоксибензохинон, выход 42%, т. пл. 140° (из CCl_4). А. Берлин

50450. Полифторалкильные соединения кремния. Часть IV. Полифторалкилсиланы, -силоксаны и -полисилоксаны — производные перфторалкилэтиленов или винилсиланов. Гейер, Хасельдине, Лидем, Марклоу (Polyfluoroalkyl compounds of silicon. Part IV. Polyfluoroalkyl-silanes, -silicones, and -polysiloxanes derived from perfluoroalkylethylenes or vinylsilanes. Geyer A. M., Haszeldine R. N., Leedham K., Marklow R. J.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4472—4479 (англ.)

Получены продукты взаимодействия $SiHCl_3$ (I), SiH_2Cl_2 (II), CH_3SiHCl_2 (III) и $CH_3SiH(OC_2H_5)_2$ (IV) с $CF_3CH{=}CH_2$ (V), $C_3F_7CH{=}CH_2$ (VI) или $CF_3C(CH_3){=}CH_2$ (VII), а также CF_3J (VIII), $CF_2ClCFClJ$ (IX), CF_2Br_2 (X) и CCl_3Br (XI) с $CH_2{=}CHSiCl_3$ (XII), $CH_2{=}CHSi(CH_3)_3$ (XIII) и $(CH_2{=}CH)(CH_3)SiCl_2$ (XIV). Эти свободнорадикальные р-ции проведены в запаянных трубках при облучении УФ-светом 60 час. 9,5 дней. Из I и II получен $RSiCl_3$ (XV) (здесь и далее R = $= CF_3CH_2CH_2$), выход 91%, т. кип. 113°, который при действии CH_3OH превращается в $RSi(OCH_3)_3$, выход 79%, т. кип. 144°/760 *мм*, 84°/90 *мм*, а при гидролизе дает с выходом 93% $(RSiO_{1,5})n$ (XVI). Аналогично из III и V получены $RSi(CH_3)Cl_2$, выход 92%, т. кип. 125°; $RSi(CH_3)(OCH_3)_2$, выход 71%, т. кип. 100°/283 *мм*, 85°/150 *мм*, и с выходом 90% $[RSi(CH_3)O]n$ (XVII). Из II и V получен $RSiHCl_2$, выход 83%, т. кип. 90—91°, и R_2SiCl_2 (XVIII), выход 85%, т. кип. 162—163°, который действием CH_3OH превращен в $R_2Si(OCH_3)_2$, выход 88%, т. кип. 175—176°/760 *мм*, 96°/60 *мм*, а при гидролизе образуется $(R_2SiO)n$ (XIX) с выходом 91%. Из III и VI получен $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ (XX), выход 73%, т. кип. 147°/760 *мм*, 72°/70 *мм*, и из него действием спирта получен $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ (XXI) и после гидролиза $[н\text{-}C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)O]n$ (XXII), выход 87%. Из IV и VI также выделен с выходом 79% XXI. Из III и VII получен $CF_3CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)Cl_2$ (XXIII), выход 63%, т. кип. 139°, который при гидролизе дает $[CF_3CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)O]n$. XV—XX, XXII, XXIII устойчивы до 250° и медленно расщепляются при 300°. Из XIII и VIII, X или IX получены соответственно $CF_3CH_2CHJSi(CH_3)_3$ (XXIV), выход 79%, т. кип. 72°/20 *мм*, $CF_2BrCH_2CHBrSi(CH_3)_3$ (XXV), выход 79%, т. кип. 95°/25 *мм*, и $CF_2ClCFClCH_2CHJSi(CH_3)_3$ (XXVI), выход 66%, т. кип. 99—100°/9 *мм*. Дегидрогалоидированием XXIV получен неочищ. $CF_3CH{=}CHSi(CH_3)_3$, из XXV получен $CF_2BrCH{=}CHSi(CH_3)_3$, выход 48%, т. кип. 66—68°/52 *мм*, из XXVI получен $CF_2ClCFClCH{=}CHSi(CH_3)_3$, выход 57%, т. кип. 57—59°/15 *мм*, который действием Zn в эфире превращен в $CF_2{=}CFCH{=}CHSi(CH_3)_3$, выход 31%, т. кип. 110—113°/760 *мм*, 25°/25 *мм*. При полимеризации последнего в присутствии $(CH_3COO)_2$ происходит 1,4- и 1,2-, но не 1,3-присоединение. Из XII и VIII, IX или XI получены соответственно $CF_3CH_2CHJSiCl_3$ (XXVII), выход 35%, т. кип. 79°/25 *мм*, $CF_2ClCFClCH_2CHJSiCl_3$ (XXVIII), выход 26%, т. кип. 124°/~1 *мм*, и $CCl_3CH_2CHBrSiCl_3$ (XXIX), выход 79%, т. кип. 145°/35 *мм*. При гидролизе XXVII образуется $(CF_3CH_2CHJSiO_{1,5})n$, выход 88%, из которого действием водн. р-ра KOH получен неочищ. $(CF_3CH{=}CHSiO_{1,5})n$. Гидролизом XXVIII получен неочищ. $(CF_2ClCFClCH_2CHJSiO_{1,5})n$ с т. пл. 48°. Действием водн. щелочи (100°, 6 час.) XXVIII превращен в $CF_2ClCFClCH{=}CH_2$ с выходом 58%, т. кип. 79°, из которого действием Zn получен $CF_2{=}CFCH{=}CH_2$ (XXX), выход 61%, т. кип. 8°, который полимеризуется в направлении 1,2- и преимущественно 1,4-присоединения. Гидролизом XXIX получен с выходом 89% $(Cl_3CCH_2CHBrSiO_{1,5})n$, который при действии конц. H_2SO_4 превра-

щается в $(HOOCCH_2CHBrSiO_{1,5})_n$ **(XXXI)**. Из **XIV** и **IX** получен $CF_2ClCFClCH_2CHJSi(CH_3)Cl_2$, выход 58%, т. кип. 108°/25 *мм*, гидролизом которого получен с выходом 81% $[CF_2ClCFClCH_2CHJSi(CH_3)O]_n$. Приведены данные УФ-спектров для XXVII, продукта его гидролиза, XXVIII, продукта его гидролиза, ИК-спектров XXX и XXXI. Часть III см. РЖХим, 1958, 18019. С. Иоффе

50451. **Гомологи ферроцена с третичным алкильным радикалом.** Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 1, 92—94

Из 40 *г* ферроцена (I), *трет*-C_4H_9Cl и $AlCl_3$ в 320 *мл* петр. эфира (50°, 5 час.) получены *трет*-бутил-I (II), выход 5,3 *г*, т. кип. 103—105°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5790, d_4^{20} 1,2013; ди-(*трет*-бутил)-I (III), выход 6,8 *г*, т. кип. 124,5—125°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5581, d_4^{20} 1,1336; фракция с т. кип. 130—180°/4 *мм* (в среднем $4C_4H_9$-группы на один остаток I); 17 *г* неизмененного I. Из 20 *г* I, 30 *мл* изобутилена и 7,5 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* *н*-гептана (20°, 24 часа) получено 30% аналогичных продуктов алкилирования. Из 40 *г* I и 30 *мл* 2-хлор-2-метилбутана получены: *трет*-амил-I, выход 13,7%, т. кип. 135—136°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5760, d_4^{20} 1,1798; ди-(*трет*-амил)-I (IV), выход 15,2%, т. кип. 162—163°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5602, d_4^{20} 1,1469; 30 *г* неизмененного I. II—IV содержат незамещ. циклопентадиенильные кольца (частоты 1003 и 1107 $см^{-1}$ в ИК-спектрах). Приведены кривые поглощения в УФ-области для I, этил-I, изопропил-I и II. Выведено среднее значение 13,74 для атомной рефракции Fe вместе с инкрементом структуры I в алкилзамещ. I. Н. Волькенау

50452. **Ферроценсульфокислоты.** Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 335—338

Сульфированием ферроцена (I) пиридинсульфотриоксидом (II) и диоксансульфотриоксидом (III) синтезированы свободные моно-(IV) и дисульфокислоты (V) ферроцена, из которых получены их соли, метиловые эфиры (МЭ) и хлорангидрид IV (VI). К р-ру 58 *г* I в 250 *мл* дихлорэтана (VII) добавляют суспензию 55 *г* III в 200 *мл* VII при 0—5°, через 30 мин. (0—15°) и 1,5 часа (~20°) обрабатывают водой, выход IV (в виде дигидрата) 62%, разлагается при нагревании > 200°. IV получена также обработкой ее Pb-соли H_2S. Ba-соль IV получена также нагреванием 40 *г* II и 12 *г* I в VII (8 час., 100°) и последующим добавлением $BaCO_3$, выход 84%. Pb- и Ba-соли IV кристаллизуются с 3 молями воды; S-бензилтиурониевая соль IV, т. пл. 220—222° из водн. сп.); соль с $(C_2H_5)_2NH$, т. пл. 118—120°. МЭ IV получен р-цией с CH_2N_2, выход 72%, т. пл. 52—54° (из эф.). VI получен действием PCl_5 на IV или ее Pb-соль, выход 62%, т. пл. 72—73° (из бзл.-гексана). Для получения V к суспензии 10,7 *г* I в 10 *мл* VII прибавляют 29 *г* III в 50 *мл* VII при т-ре от —20 до —30°, через 12 час. отделяют V (+ 1 моль диоксана), выход 85%. При сульфировании 9,3 *г* I, 10 *мл* конц. H_2SO_4 в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (0°, 12 час.) выпадает V (+ 4 моля воды), выход 51%, т. пл. 80—90°. Ba-соль V (+ 4 моля воды) получены также нагреванием 40 *г* II и 10 *г* I в VII (8 час., 100°) и последующим добавлением $BaCO_3$, выход 41%; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 233—235° (из водн. сп. или воды), соль с $C_6H_5N(CH_3)_2$ не плавится до 250°. Ди-МЭ V получен р-цией с CH_2N_2, выход 95%, т. пл. 140—142°. При потенциометрич. титровании V ведет себя как одноосновная к-та, что указывает на расположение сульфогрупп в разных ядрах I. Э. Перевалова

50453. **Органические соединения дейтерия. I. 1,2-диметокси-d_6-этан-d_4 и 2-метокси-d_3-этанол-d_4.** Биссел, Спенгер (Organic deuterium compounds. I. 1,2-dimethoxy-d_6-ethane-d_4 and 2-methoxy-d_3-ethan-d_4-ol. Bissell Eugene R., Spenger Robert E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1713—1714 (англ.)

1,2-диметокси-d_6-этан-d_4 **(I)** синтезировали с целью получения соединения, не имеющего ядерного магнитного резонанса в протонной области. Р-р этилена-d_4 в CCl_4 бромировали при 0°, выход дибромида (II) 47,8 *г*, т. кип. 128—131°, $n^{20}D$ 1,53367. II превращали в этилен-d_4-гликоль (III) (см. РЖХим, 1954, 42873), выход 78,5%, т. кип. 113—115°/12 *мм*, $n^{24}D$ 1,42831. Ангидрид диацетилвинной к-ты пиролизом (Hurd C. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 757) переводили в 2-метокси-d_3-этанол-d_4 **(IV)** с выходом 42%, т. кип. 7—8°. Из IV получали $C_2H_2D_3COOD$ (Wilson C. L., J. Chem. Soc., 1935, 1, 492), выход 89—97%, $n^{25,2}D$ 1,3675, d^{25} 1,137. 20—40 *г* CD_3COOAg (при действии 2%-ного избытка Br_2 превращали в CD_3Br, выход 78%, т. кип. —130°, давление паров при —41° 81 *мм* и при 0° 680 *мм*. К 0,1 моля Na в ~50 *мл* сухого жидкого NH_3 при —35—(—40°) прибавляли 0,10 моля III, медленно нагревали 12—14 час. до 20°, затем при 100° и давл. <1μ 4 часа, в смесь перегоняли 0,10 моля CD_3Br, оставляли на 10 дней при 20°, летучие продукты отгоняли в вакууме, остаток перегоняли при 100° 4 часа. Продукт, полученный из двух опытов, разгоняли на колонке, выход I 5,05 *г*, т. кип. 83—84°, 24,4°/67 *мм*, 23,9°/65 *мм*, 23,4°/64 *мм*, 12°/34 *мм*, 0°/18 *мм*, —23°/3 *мм*, —41°/~1 *мм*, $n^{25,2}D$ 1,37447, $d^{22,3}$ 0,944; выход IV 4,38 *г*, т. кип. 122—124°, $n^{25,5}D$ 1,39701, $d^{20,5}$ 1,042, и выход III 6,57 *г*. Из 0,017 моля IV, 0,017 моля Na и 17,4 ммоля CD_3Br получали I, выход 85%. Т. Шаткина

50454. **Исследования обмена лекарственных веществ. I. Синтез меченых C^{14} салициловой-[$C^{14}OOH$] кислоты, ацетилсалициловой-[$C^{14}OOH$ и -$OC^{14}OCH_3$] кислоты, салицилуровой-[$C^{14}ONHCH_2$-COOH] кислоты и гентизиновой-[$C^{14}OOH$]кислоты.** Меденвальд, Хаберланд (Stoffwechseluntersuchungen au Pharmazeutika I. Synthese von ^{14}C-markierter Salicylsäure-[$^{14}CO_2H$], Acetylsalicylsäure-[$^{14}CO_2H$] und -[$O^{14}COCH_3$], Salicylursäure-[$^{14}CO \cdot NH \cdot CH_2CO_2H$] und Gentisinsäure-[$^{14}CO_2H$]. Medenwald Hans, Haberland Gert L.), Hoppe-Seyler's **Z.** physiol. Chem., 1957, **306**, № 4—6, 229—234 (нем.; рез. англ.)

В 10 ммолей $CH_3OC_6H_4MgBr$ (из 50 ммолей *о*-броманизола и 1,2 *г* Mg) в эфире пропускают $C^{14}O_2$ (из $BaC^{14}O_3$, активность *а* 9,95 *мкюри*, и H_2SO_4) в токе N_2 при охлаждении жидким N_2, добавляют 1 *мл* воды, 9 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром, экстракт упаривают до 5 *мл*, извлекают р-ром NaOH 2-$CH_3OC_6H_4C^{14}OOH$ (I), подкислением 20%-ной HCl осаждают I, выход 610 *мг*, *а* 7,98 *мкюри*; из эфирного р-ра выделяют 2,2'-диметоксибензофенон-[$C^{14}A$], т. пл. 102° (из лигр.). 610 *мг* I и 2,5 *мл* HJ (*d* 1,70) нагревают 30 мин. при 120—125° и 10 мин. при 125—130°, выход 2-$HOC_6H_4C^{14}OOH$ (II) 459 *мг*, т. возг. 120°/0,01 *мм*, *а* 6,48 *мкюри*. Из 375 *мг* II, 0,25 *мл* лигроина, 0,25 *мл* C_6H_6, 0,35 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и капли пиридина (2 часа, 85—88°) получено 395 *мг* 2-$CH_3OCOC_6H_4C^{14}OOH$ (III), *а* 4,36 *мкюри*. 1 ммоль III обрабатывают 4 *мл* $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ отгоняют, остаток при 0° смешивают с 225 *мг* гликокола в 3 *мл* 1 н. NaOH, выпавший 2-$CH_3OCOC_6H_4C^{14}OCl$ при перемешивании 1 час растворяется, добавляют 1 *мл* 3 н. NaOH, через 1 час (20°) подкисляют 20%-ной HCl, выход неочищ. 2-HOC_6H_4-$C^{14}ONHCH_2COOH$ 126 *мг*, т. пл. 166° (из воды), *а* 1,11 *мкюри*. К р-ру 12 *мг* II (*а* 0,17 *мкюри*) в 4,5 *мл* 0,1 н. NaOH добавляют 24 *мг* $K_2S_2O_8$, нагревают 16 час. при 40°, подкисляют 1 н. HCl, извлекают эфиром, водн. р-р кипятят 15 мин., экстрагируют эфиром, выход 2-HO-5-$HOC_6H_3C^{14}OOH$ 8 *мг*. CH_3MgJ и $C^{14}O_2$ (из 987 *мг* $BaC^{14}O_3$, *а* 3,09 *мкюри*) дают 294 *мг* $CH_3C^{14}OOH$, которую действием NaOH превращают в $CH_3C^{14}OONa$, последнюю нагревают до 150° в вакууме, обрабаты-

вают 5 *мл* C_6H_5COCl, нагревают на масляной бане при 230° 20 мин., выделяющийся $CH_3C^{14}OCl$ пропускают в охлажд. CO_2 + ацетоном 585 *мл* салициловой к-ты, 0,8 *мл* пиридина и 5 *мл* сухого эфира, охлаждают, добавляют 1 *мл* воды, 3 *мл* 20%-ной HCl, эфиром извлекают $2\text{-}CH_3OC^{14}OC_6H_4COOH$, выход 62%, *а* 1,92 *мкюри*. Приведены схемы приборов для получения меченых соединений. И. Цветкова

50455 Д. Синтез замещенных циклогептадиен-2,4-онов-1 через промежуточные соответствующие бицикло-[0,1,4]-гептен-3-оны-2. Бонне (Sur la synthèse de diverses cyclogeptadièn-2,4 ones-1 substituées, par l'intermédiaire des bicyclo-[0,1,4]-gepten-3 ones-2 correspondantes. Bonnet Yannik.— Thèse ingr-doct., Fac. sci. Univ. Paris, 1957, 72 p., ill.) (франц.)

50456 Д. Оксикетоны и дикетоны ряда фуранидина из 2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3. Жукова И. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1958

См. также разделы. *Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей*

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. Н. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

50457. Образование двуокиси углерода при окислении периодатом О-замещенных моносахаридов через производные диальдегида малоновой кислоты. Хед (Production of carbon dioxide during periodate oxidations of O-substituted monosaccharides via malondialdehyde derivatives. Head F. S. H.), Chemistry and Industry, 1958, № 2, 38—39 (англ.)

В дополнение к ранее предложенной схеме окисления целлобиозы $NaJO_4$ (РЖХим, 1955, 5669) с образованием CO_2: целлобиоза $\xrightarrow{JO_4^-}$ ROCH(CHO)$_2$ (I) $\xrightarrow{JO_4^-}$ ROC(OH)-(CHO)$_2$ (II) $\xrightarrow{JO_4^-}$ ROCOCHO → CO_2, автор предлагает другую схему окисления: I $\xrightarrow{JO_4^-}$ II → ROH + CHOCOCHO$\xrightarrow{JO_4^-}$ 2HCOOH + CO_2. Хаф и Вудс возражают против первой схемы (РЖХим, 1958, 39438); Шварц и Мак Дугол подтвердили ее экспериментально (РЖХим, 1958, 4718). Е. Алексеева

50458. Этерификация первичных спиртовых групп углеводов уксусной кислотой. Общая реакция. Дафф (Esterification of the primary alcoholic groups of carbohydrates with acetic acid: a general reaction. Duff R. B.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4730—4734 (англ.)

При нагревании углеводов в 50%-ной CH_3COOH (I) при 100° происходит этерификация первичных спирт. групп, а также образование ди- и триацетатов. Из глюкозы (II) получена 6-ацетил-D-глюкопираноза, идентичная с выделенной из культуральной жидкости *Bacillus megaterium*. Аналогично получены 6-ацетил-D-галактопираноза, т. пл. 138°, $[\alpha]^{20}D$ +66° (*с* 2,0; вода); моноацетилксилоза, сироп, $[\alpha]^{20}D$ +20,6° (*с* 1,94; вода); диацетилглюкоза, $[\alpha]^{25}D$ +50,4° (*с* 1,94; вода) (возможно, 4,6-диацетат). По стандартной методике (10 *мг* в-ва в 0,5 *мл* I нагревали в запаянной трубке 18 час.) провели ацилирование (перечислены в-ва, относительная интенсивность окраски ацетата с NH_2OH и $FeCl_3$): II; 100; сорбит, 215; маннит, 225; эритрит, 187; хлоргидрат глюкозамина, 83; ацетилглюкозамин, 90; диоксиацетон, 9; глицериновый альдегид, 6; 3-метилглюкоза, 130; фруктоза, 103; сорбоза, 78; арабиноза, 55; рибоза, 38; рамноза 62; фукоза, 65; сахароза, 207. Аналогичная р-ция проведена с ламинарином, гликогеном, амилозой и целлюлозой. А. Юркевич

50459. Исследование частичного окисления ациклических полиолов йодной кислотой. Куртуа, Герне (Recherches sur l'oxydation partielle des polyols acycliques par l'acide periodique. Courtois Jean Emile, Guernet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1388—1393 (франц.)

Исследовано окисление ациклич. полиолов и альдогексоз недостаточными кол-вами HJO_4 (5—40% от кол-ва HJO_4, необходимого для полного окисления, т-ра от 0 до +2°). Установлено, что в гекситах (D-манните, D-сорбите, дульците) в первую очередь разрываются связи между вторичными С-атомами с *трео*-конфигурацией (*транс*-конфигурация Э. Фишера). Первоначально образуется ~2 молекулы в-ва с альдегидными группами на 1 молекулу HJO_4, причем кол-во CH_2O составляет < 5%. Аналогично окисляется *мезо*-эритрит, но сначала разрывается связь CHOH—CH_2OH и образуется 1 молекула CH_2O, так как здесь вторичные С-атомы не обладают *трео*-конфигурацией. Первоначально образующиеся альдегидоспирты окисляются быстрее, чем исходные в-ва; HJO_4 особенно легко разрушает связь —CHOH—CHO и поэтому альдогексозы (D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза) в начале окисления их HJO_4 нацело превращаются в соответствующие альдопентозы с отщеплением HCOOH. При окислении полиолов ни в одном случае не был найден в качестве промежуточного продукта глицериновый альдегид вследствие особенно легкой его окисляемости в перечисленных случаях, а также при окислении глицерина был обнаружен гликолевый альдегид, который затем распадается на CH_2O и HCOOH. При окислении гекситов наблюдается также образование небольших кол-в пентоз и тетроз. В. Векслер

50460. Об ацетатах пентоз. Ацетилирование с сернокислотным катализатором. Земплен, Дёри (Pentózok acetátjairól. Acetilezés kénsav — katalízissel. Zemplén Géza, Dőry István), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 121—125 (венг.)

Изучен метод ацетилирования пентоз в присутствии H_2SO_4 (до сих пор не применявшийся). Выходы с ним, при образовании главным образом α-ацетатов, значительно выше, чем с $ZnCl_2$ (метод, дающий смесь α- и β-ацетатов). Из 20 *г* D-ксилозы, после полного растворения в 65 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 4 *мл* конц. H_2SO_4 (~ 4 часа при 0°) и неполной нейтр-ции $NaHCO_3$, получен сырой продукт, частично выделившийся в виде смолы, частично в виде $CHCl_3$-экстракта; перегонка этого продукта (при 0,2 *мм*) дала фракцию 149—150° в кол-ве 25,7 *г*, идентифицированную как α-тетраацетил-D-ксилоза (I), т. пл. 59° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ +84,9° (хлф.). Аналогично из 18 *г* L-ксилозы получено 31,8 *г* неочищ. продукта; из 16 *г* последнего получено 14,7 *г* фракции 152—153° с $[\alpha]^{25}D$ —66,4°; очищ. α-тетраацетил-L-ксилоза (до сих пор не описанная) имела т. пл. 60—61° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —89°; этот же продукт (2,3 *г*) получен изомеризацией из 2,4 *г* β-тетраацетил-L-ксилозы в присутствии $ZnCl_2$ в $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 62—63° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —88,3° (хлф.). Аналогично I из 20 *г* D-рибозы получено 31,4 *г* смолообразной α-тетраацетил-D-рибозы, т. пл. 110° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —52,5° (хлф.). Также из 17,5 *г* L-арабинозы получено 19,2 *г* α-тетраацетил-L-арабинозы в виде смолы, которая без вакуум-перегонки, после перекристаллизации из того же кол-ва 96%-ного спирта, имела т. пл. 96—97°, $[\alpha]^{26}D$ +148,8°. Аналогично из 20 *г* D-арабинозы получено 21,6 *г* смолообразного продукта; из 16 *г* последнего при 149—150°/0,15 *мм*

перегонялась главная фракция (14,45 *г*) α-тетраацетил-D-арабинозы (II), т. пл. 96—97° (из 96%-ного сп.), $[\alpha]^{25}D$ −139° (хлф.). β-Тетраацетил-D-арабиноза (III) получена с выходом 21,8 *г* нагреванием на водяной бане 15 *г* D-арабинозы в смеси с 4,5 *г* CH_3COONa и 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1,5 часа); после сушки и отгонки $CHCl_3$ оставшаяся смола перекристаллизована из того же кол-ва кипящего 96%-ного спирта; после повторной перекристаллизации из 96%-ного спирта или из воды (20-кратная) т. пл. 95,5—96°, $[\alpha]^{18}D$ −43,1; II получена также изомеризацией III в присутствии $ZnCl_2$ + $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 93—96° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ −141,5° (хлф.). Соединения II и III первый раз получены в кристаллич. форме. α-Тетраацетил-L-рамнозу (IV) (ранее не описанную) получили также путем изомеризации β-тетраацетил-L-рамнозы; из 13,6 *г* последней при вакуум-перегонке (0,4 *мм*) получено 8,5 *г* фракции 162—166°, $[\alpha]^{21}D$ −56,2° (хлф.); IV синтезирован также из L-рамнозы аналогично I; из 20 *г* получено 22,2 *г* неочищ. продукта, из 16 *г* последнего перегонкой (0,2 *мм*) получено 12,25 *г* главной фракции, $[\alpha]^{25}D$ −60,3° (хлф.); получить кристаллич. IV пока не удалось. С. Розенфельд

50461. Новое производное пентаацетата *альдегидо*-D-глюкозы. Диметиловый эфир 2,3,4,5,6-D-глюкопентаацетокси-1-окси-*н*-гексилфосфиновой кислоты. Александер, Бартель (A new derivative from *aldehydo*-D-glucose pentaacetate: dimethyl 2,3,4,5,6-D-glucopentaacetoxy -1 -hydroxy- *n* -hexylphosphonate. Alexander B. H., Barthel W. F.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 101 (англ.)

Из глюкозы через диэтилдитиоацеталь пентаацетил-D-глюкозы получают пентаацетат *альдегидо*-D-глюкозы (I). К смеси 0,005 моля I и 0,02 моля $(CH_3)_2HPO_3$ добавляют 8 капель р-ра триэтиламина при триметиламина в абс. спирте (1 : 2) и нагревают 30 сек. (~ 100°); через несколько дней (5°) выделяется кристаллич. диметиловый эфир 2,3,4,5,6-D-глюкопентаацетокси-1-окси-*н*-гексилфосфиновой к-ты, выход 20%, т. пл. 172—173° (из ацетона или сп.), $[\alpha]^{24}D$ +25° (*c* 2; хлф.). Конфигурация $C_{(1)}$ не установлена. А. Лютенберг

50462. Синтез 5,6-бисдезокси-D-ксилогексозы (5-дезокси-5-С-метил-D-ксилозы). Джонс, Томпсон (A synthesis of 5,6-dideoxy-D-xylohexose (5-deoxy-5-C-methyl-D-xylose). Jones J. K. N., Thompson J. L.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 955—959 (англ.)

Нагреванием 1,3 *г* 1 : 2-изопропилиден-5,6-ди-*n*-толуолсульфонил-D-глюкозы с NaJ в ацетоне получено 0,51 *г* сиропа 5,6-бисдезокси-1 : 2-изопропилиден-D-ксилогексозена-5 (I). 507 *мг* I гидрируют в присутствии Pt из PtO_2, выделяют 5,6-бисдезокси-1 : 2-изопропилиден-D-ксилогексозу (II), выход 177 *мг*, т. пл. 77—78° (сублимация в вакууме), $[\alpha]^{22}D$ −22° (*c* 4,45; хлф.). Гидролизом II при 100° 0,1 н. H_2SO_4 получают сироп 5,6 бисдезокси-D-ксилогексозы (III), $[\alpha]D$ +2° (*c* 3,5; CH_3OH); фенилозазон III, т. пл. 142—143° (из водн. сп.) и 172,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +14° (*c* 0,43; C_5H_5N-сп., 3 : 2). При нагревании 1 : 2-изопропилиден-3,5,6-триметансульфонил-D-глюкозы с NaJ в ацетоне образуется 5,6-бисдезокси-1 : 2-изопропилиден-3-метансульфонил-D-ксилогексозен-5 (IV), выход 87%, т. пл. 81° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ −9° (с 3,1; ацетон), −36° (*c* 1,49; хлф.). Попытка удалить из IV 3-метансульфонильную группу амальгамой Na не удалась, при этом получают исходный IV. Гидрированием IV со скелетным Ni получают 5,6-бисдезокси-1 : 2-изопропилиден-3-метансульфонил-D-ксилогексозу, т. пл. 93° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ −23° (*c* 2,4; хлф.), которая при кипячении с водно-спирт. р-ром NaOH дает II. Обычным способом получены из 2 : 3-изопропилиден-D-фруктопиранозы 2 : 3-изопропилиден-1,4,5-три-*n*-толуолсульфонил-D-фруктоза (V), выход 76%, т. пл. 130° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ +22° (*c* 0,64; сп.); из β-L-метиларабинопиранозида — 2,3,4-три-*n*-толуолсульфонил-β-L-метиларабинозид (VI), выход 45%, т. пл. 116—117° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +99,5° (*c* 1,97; хлф.); из D-метилрибопиранозида — 2,3,4-три-*n*-толуолсульфонил-D-метилрибопиранозид (VII), выход 50%, т. пл. 129—130° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +31° (*c* 2,86; хлф.); из β-D-метилксилопиранозида — 2,3,4-три-*n*-толуолсульфонил-β-D-метилксилозид (VIII), выход 61%, т. пл. 140—141° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ −36° (*c* 0,94; хлф.). При нагревании V, VI, VII и VIII с NaJ в ацетоне при 120° не удалось выделить дезоксипроизводных. Толуолсульфогруппы в этих в-вах не подвергаются также ацетолизу. VIII устойчив даже при выпаривании с конц. HCl. А. Лютенберг

50463. Производные D-глюкозы, содержащие сульфаминную группу. Вулфром, Гиббонс, Хаггард (Derivatives of D-glucose containing the sulfoamino group. Wolfrom M. L., Gibbons R. A., Huggard A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5043—5046 (англ.)

Ацетилированием 2-дезокси-2-амино-N-(бензоксикарбонил)-α-D-метилглюкозида (I) получен триацетат I (II), выход 74%, т. пл. 105—107° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ +95° (*c* 2,5; C_5H_5N); метилированием I получен триметиловый эфир I (III), выход 80%, т. пл. 119—121° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +98,5° (*c* 2,5; $CHCl_3$). При гидрогенолизе 5 *г* II с 1 *г* 10%-ного Pd/C в 75 *мл* абс. CH_3OH, содержащих 0,01104 моля HCl, получено 2,5 *г* хлоргидрата 2-дезокси-2-амино-3,4,6-триацетил-D-метилглюкозида (IV), выход 65%, т. пл. 230—238° (из сп.-эф.; разл.), $[\alpha]^{26}D$ +154° (*c* 1,8; вода). Аналогично из III получен хлоргидрат 2-дезокси-2-амино-3,4,6-триметил-α-D-метилглюкозида (V), выход 77%, т. пл. 225—238° (из этилацетата-$CHCl_3$; разл.), $[\alpha]^{27}D$ +147° (*c* 2,6; вода). При взаимодействии 10 *г* 2-дезокси-2-амино-1,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы с 5,5 *мл* SO_3 в 200 *мл* C_5H_5N (перемешивание 24 часа, ~ 20°) после нейтр-ции выделено 1,29 *г* моногидрата Na-соли дезокси-2-сульфамино-тетраацетил-β-D-глюкозы (VI), т. пл. 146—148° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +10,5° (*c* 3,0; вода). Из IV после снятия HCl амберлитом-IR-400 аналогичной обработкой получена Na-соль 2-дезокси-2-сульфамино-3,4,6-триацетил-α-D-метилглюкозида, т. пл. 159°. $[\alpha]^{27}D$ +70,4° (*c* 3,5; вода); из V получена Na-соль 2-дезокси-2-сульфамино-3,4,6-триметил-α-D-метилглюкозида (VII) т. пл. 77°, $[\alpha]^{27}D$ +98,2° (*c* 1,0; вода). Дезацетилированием VI получена 2-дезоксисульфамино-D-глюкоза, выход 49,5%, т. пл. 148—150° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{27}D$ +52,1° (*c* 2; вода). Дезацетилированием VII получен моногидрат Na-соли 2-дезокси-2-сульфамино-α-D-метилглюкопиранозида, выход 30%, т. пл. 159—161° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ +103,1° (*c* 2,1; вода). Н. Сидорова

50464. Разделение лактонов и восстанавливающих сахаров с помощью анионообменных смол. Макелл (The separation of lactones from reducing sugars by anion-exchange resins. Machell Greville), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3389—3393 (англ.)

Карбонатная форма сильно основной смолы де-ацидит FF (СМ), микрошарики со «сшиваемостью» в 2%, хорошо адсорбирует ряд лактонов (Л) из их водн. р-ров при продолжительном контакте (24 часа), если кол-во Л не превышает 10—15% теоретич. обменной емкости СМ. Вымывание Л производится водн. р-ром $(NH_4)_2CO_3$. Так как СМ в тех же условиях не сорбирует из р-ров глюкозу, фруктозу и ксилозу, то с ее помощью возможно отделять Л от моноз. Сорбция D-глюконо-δ-лактона (I) происходит и на смолах менее основных, что объясняется быстрым гидролизом I до к-ты. Лактобионолактон (II), видимо, ведет себя

аналогичным образом. Глюкосахаринолактоны, стойкие в р-рах, или поглощаются СМ непосредственно, или СМ катализирует их превращение в к-ты. α-D-глюко-*изо*-α-D-глюко-, β-D-глюкометасахаринолактоны, D-сахаролактон и II были приготовлены из Са-солей обработкой смолой амберлит-IR-120 (Н) и нагреванием при 70° 1 час (для II без нагревания). В. Зеленкова

50465. Синтез дисахаридов. Болл, Джонс (The synthesis of disaccharides. Ball D. H., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4871—4873 (англ.)

Синтезированы 5-β-D-ксилопиранозил-L-арабиноза (I) и 6-β-D-ксилопиранозил-D-галактоза (II) путем конденсации ацетобром-D-ксилозы с L-метиларабофуранозидом (смесью аномеров) (III) в $CHCl_3$ и 1,2; 3,4-диизопропилиден- D -галактозой (IV) в диоксане соответственно. Хроматографически на древесном угле выделено 0,36 *г* I (из 0,02 моля III) и 0,20 *г* II (из 0,01 моля IV). I, сироп, $[\alpha]D$ —41° (*с* 2,88; вода) (здесь и далее при 23 ± 3°). Восстановлением $NaBH_4$ из I получен 5-β- D -ксилопиранозил-L -арабит, превращенный в гептаацетат, т. пл. 96—96,5° (из сп.), $[\alpha]D$ —61° (*с* 2,3; хлф.). I идентичен дисахариду, выделенному из природного полисахарида (РЖХим, 1955, 5670). II, т. пл. 194—196° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ —23,6° → → —3,6° (*с* 2,5; вода). В. Векслер

50466. Синтез 2-тиоуридина. Шоу, Уорренер (Synthesis of 2-thiouridine. Shaw G., Warrener R. N.), Proc. Chem., Soc., 1957, Dec., 351 (англ.)

Из β-этоксиакрилоилхлорида и KCNS получен β-этоксиакрилоил-*изо*-тиоцианат (I). Нагреванием I и 2,3,5-трибензоил- D -рибозиламина в присутствии $(C_2H_5)_3N$ в этилацетате с последующим дебензоилированием получили 2-тиоуридин (II), т. пл. 214—215°, $[\alpha]D$ +39° (вода), идентичный с полученным ферментативно (РЖХимБх, 1955, 15255). УФ-спектр II не имеет максимума поглощения при 220 *мμ*. А. Юркевич

50467. Реакции углеводов с азотсодержащими соединениями. V. Предполагаемое влияние воды на образование N-*п*-толил-D-глюкозиламина. Розен, Вудс, Пигман (Reactions of carbohydrates with nitrogenous substances. V. The supposed influence of water on the preparation of N-*p*-Tolyl-D-glucosylamine. Rosen Lawrence, Woods James W., Pigman Ward), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1727—1728 (англ.)

Ранее было высказано предположение (Ellis G. P., Honeyman J., J. Chem. Soc., 1952, 1490), что определяющим фактором образования того или другого изомера для некоторых глюкозиламинов является присутствие воды. Установлено, что при получении N-(*п*-толил)-D-глюкозиламина кипячением безводн. D-глюкозы с избытком *п*-толуидина в среде абс. CH_3OH, а также при добавлении воды к первоначальной смеси, получаются в-ва с различным $[\alpha]D$ в зависимости от продолжительности кристаллизации. Предположено, что присутствие воды не предопределяет образование того или другого изомера, но может оказывать ускоряющее влияние на взаимное превращение изомеров. Следы к-т также могут влиять на скорость установления равновесия между изомерами во время кристаллизации. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 4727. Л. Михайлова

50468. N-глюкозид пикраминовой кислоты и некоторые его производные. Хельферих, Нахтсхейм (Über das Pikraminsäure-N-glucosid und einige seiner Derivate. Helferich Burckhardt, Nachtsheim Dieter), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 460—463 (нем.)

При действии $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (по 50 *мл*) на 10 *г* N-D-глюкозида пикраминовой к-ты (I) (несколько часов, 0°; 24 часа, ~20°) образуется N-тетраацетил-D-глюкозид N-ацетилпикраминовой к-ты (II), выход 90%, т. пл. 199—200° (разл.; из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —55,7° (хлф.). При кипячении (6 час.) N-ацетилпикраминовой к-ты (III) и D-глюкозы (по 1 молю) в 75 *мл* абс. CH_3OH с 0,2 *г* NH_4Cl получают N-D-глюкозид N-ацетилпикраминовой к-ты (IV), т. пл. 182° (разл.; из абс. CH_3OH). При ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N IV превращается в II. Кипячение (6,5 часа) 3,5 *г* 2,3,4,6-тетраацетил-D -глюкозы и 2 *г* пикраминовой к-ты в 30 *мл* абс. CH_3OH приводит к N-тетраацетил-глюкозиду пикраминовой к-ты (V), выход 41%, т. пл. 171—172° (из хлф.-CH_3OH) $[\alpha]^{20}D$ —127° (хлф.). При действии $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N V превращается в II. При действии на III избытка эфирного р-ра CH_2N_2 до перехода красно-фиолетовой окраски в желтую получают N-ацетил-N-метилпикраминовую к-ту (VI), т. пл. 142—143° (из бзл.). При кипячении (3 часа) 2,4 *г* VI в 50 *мл* CH_3OH + 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 отщепляется CH_3CO-группа и образуется N-метилпикраминовая к-та (VII), выход колич., т. пл. 151—152° (из бзл.). Кипячение (30 мин.) 2,1 *г* VII и 4,1 *г* ацетобромглюкозы с 1,5 *г* ZnO в 25 *мл* абс. толуола приводит к N-тетраацетил-D-глюкозиду N-метилпикраминовой к-ты, выход 36%, т. пл. 188—189° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —75,2° (хлф.). I и IV легко гидролизуются водой. I, его ацетил- и метилпроизводные не удалось превратить в О-глюкозиды (ср. Helferich, Mitrowsky, Chem. Ber., 1952, 85, 5). А. Лютенберг

50469. Хлоргидрат 3,4-диметил- D-галактозамина (хлоргидрат 2-амино-2-дезокси-3,4-диметил-D-галактозы). Джинлоз, Шмид, Стоффин (3,4-Di-O-methyl-D-galactosamine hydrochloride (2-amino-2-deoxy-3,4-di-O-methyl- D -galactose hydrochloride). Jeanloz Roger W., Schmid Dieter M., Stoffyn Pierre J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2586—2590 (англ.)

Описан синтез 3,4-диметилгалактозамина (I), необходимого для доказательства строения природных производных галактозамина. Ацетилированием 2-амино-1: 6-ангидро-2-дезокси-β-D-галактопиранозы или дезацетилированием 2-ацетамидо-3,4-диацетил-1 : 6-ангидро-2-дезокси-β- D -галактопиранозы синтезирована 2-ацетамидо-1 : 6-ангидро-2-дезокси-β- D -галактопираноза (II), выход соответственно 91 и 92%, т. пл. 207—208° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —5° ± 1 (*с* 1,02; CH_3OH). Аксиальная OH-группа у $C_{(3)}$ в II, сильно экранированная 1: 6-ангидрокольцом, метилируется труднее, чем OH-группа у $C_{(4)}$. 3,4-диметильное производное II (III), выход 35%, т. пл. 109—111° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D$ —53 ± 2° (*с* 0,98; хлф.). Гидролизом IV 2 н. изводное II (IV), выход 40%, т. пл. 122—123° (из ацетона-эф.) и 152—153° (при повторном плавлении), $[\alpha]^{24}D$ —53 ± 2° (*с* 0,98; хлф.). Гидролизом IV 2 н. HCl (100°, 24 часа) получена смесь, из которой выпал хлоргидрат 2-амино-1 : 6-ангидро-2-дезокси-3,4-диметил-β- D-галактозы (V), выход 8%, т-ра сублимации > 230° т. разл. > 250° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{27}D$ —26 ± 2° (*с* 0,85; вода). Ацетилированием остатка и хроматографией на SiO_2 выделена 2-ацетамидо-2-дезокси-3,4-диметил-α- D -галактопираноза (VI), выход 23%, т. пл. 199—200° (из CH_3OH-эф.-пентана), $[\alpha]^{26}D$ +92 ± 2° (24 часа; *с* 1,07; вода). Ацетилирование V дало III, выход 95%, а гидролиз VI 2 н. HCl дал I, выход колич., $[\alpha]^{24}D$ +108 ± 2° (*с* 1,77; вода). I с 2-оксинафталиновым альдегидом в присутствии CH_3COONa образовал 2-дезокси-2-(2′-оксинафтилиденамино)-3,4-диметил-β- D -галактопиранозу, выход 41%, т. пл. 203—204° (разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +107° (через 8 мин.), $[\alpha]^{27}_{5461}$ +322 ± 5° (5 дней; *с* 0,15; CH_3OH). Ацетилированием I и последующим метилированием получены 2-ацетамидо-2-дезокси-3,4-диметил-α-D-метилгалактопиранозид (α-VII), т. пл. 219—220° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +

+146 ± 1° (*c* 1,5; CH_3OH), и β-VII, т. пл. 247—249° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —18 ± 3° (*c* 0,76; CH_3OH); 6-ацетат α-VII т. пл. 203—204° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +123° ± 2° (*c* 0,70; хлф.); 6-ацетат **β-VII**, т. пл. 247—248° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ 0 ± 4° (*c* 0,63; хлф.); 6-метил-VII-α, т. пл. 189—192° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +143 ± 2° (*c* 0,79; CH_3OH); 6-тритил-VII-α, т. пл. 222—224° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{27}D$ +66 ± 4° (*c* 0,52; хлф.), идентичен аналогичному в-ву, полученному из природного D-галактозамина. Получен также 2-ацетамидо-2-дезокси-4,6-диметил-3-тозил-α-D-метилгалактопиранозид, т. пл. 106—108° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{21}D$ +94 ± 2° (*c* 1,17; хлф.). Г. Сегаль

50470. **Синтетические исследования в области полиеновых соединений. XI. Строение 2-метил-4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-бутен-2-аля-1.** Самохвалов Г. И., Жукова Л. П., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3105—3110

Конденсацией по Дарзану **β-ионона (I)** и $ClCH_2COOCH_3$ (II) синтезирован 2-метил-4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-бутен-2-аль-1 **(III)** (ср. Milas N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1584). Строение I подтверждено с помощью ИК-спектров (ν 1680 *см*$^{-1}$ — сопряжение CO-группы с C=C-связью). Конденсацией III и $HC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCH_2OH$ с последующим избирательным гидрированием C≡C-связи получен 1,6-диокси-3,7-диметил-9-(2′,6′,6′-триметилциклогексан-1′-ил)-нонатриен-2,4,7 (IV), продукт ацилирования которого при действии спирт. H_2SO_4 испытывает аллильную перегруппировку, что указывает на $C_{(2)}$-положение C=C-связи. 1,35 моля CH_3ONa прибавляют за 1,5 часа к смеси 1 моля I и 1,24 моля II при т-ре от —10 до —15°, через 4 часа (—10°) добавляют 85 *г* NaOH в 575 *мл* 80%-ного CH_3OH, через 2 часа (2—5°) приливают 720 *мл* воды, перемешивают, извлекают эфиром неочищ. III, выход 75,7%. Фракционированием на колонке роторного типа выделен чистый III, выход 66%, семикарбазон, т. пл. 155—156°; **III**, т. кип. 98—99°/0,2 *мм* $n^{20}D$ 1,5114. К р-ру 1,015 моля **IV** (т. пл. 70—71°) в 14 *мл* CH_2Cl_2 и 3,9 *мл* пиридина при т-ре —5° в токе N_2 прибавляют 0,018 моля CH_3COCl в 5 *мл* CH_2Cl_2, после выдержки (1 час, —5° и 12 час, 25°) массу выливают в ледяную воду, CH_2Cl_2 извлекают 1-метиловый эфир IV (V), выход 91,5%, $n^{20}D$ 1,5060. 4,5 *г* **V** в 90 *мл* спирта и 22,5 *мл* 5%-ной H_2SO_4 в токе N_2 (22°, 3,5 часа, добавление 300 *мл* воды, экстракция петр. эф.) дают 1-ацетокси-3,7-диметил-8-окси-9-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-нонатриен-2,4,6, выход 80%, $n^{20}D$ 1,5263. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 68962. И. Цветкова

50471. **Оксимеркурирование Δ¹-терпинеола.** Брук, Райт (The oxymercuration of Δ¹-terpineol. Brook A. G., Wright George F.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1314—1320 (англ.)

Найдено, что описанные ранее (Sand J., Singer F., Ber., 1902, 35, 3170; 1903, **329**, 166) «диастереоизомеры» 2-йодмеркури-*транс*-терпина (I) в действительности являются полиморфными формами α-I (о номенклатуре см. Wright G. F., Can. J. Chem., 1952, **30**, 268). При обработке CH_3COOAg и NaCl обе формы дают один и тот же 2-хлормеркури-*транс*-терпин (II). При нагревании с гидразингидратом α-I и α-2-хлормеркурицинеол (α-III) частично переходят в свои диастереоизомеры β-I и β-III. α-I реагирует с H_2S с образованием Δ¹-терпинеола (IV), тогда как β-I дает в тех же условиях *бис*-(β-2-меркури-*транс*-терпин)-сульфид **(V)**. Под влиянием конц. HCl или HJ α-I и α-III переходят в **IV**, а β-I и β-III не изменяются. Дипольные моменты α-I и β-I равны соответственно 4,21 и 4,59 *D*, дипольные моменты α-III и β-III 3,42 и 4,82 *D* (20°, диоксан). На основании этих данных и изучения влияния pH на направленность р-ции оксимеркурирования IV авторы предполагают, что последняя представляет собой р-цию *цис*-присоединения. Суспензию 160 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 375 *г* **IV** перемешивают 2 дня при 40—45°, фильтруют, от фильтрата отгоняют в вакууме непрореагировавший **IV** (228 *г*), к остатку добавляют петр. эфир, экстрагируют 5%-ным NaOH и водой, объединенный водн. экстракт обрабатывают активированным углем, добавляют 100 *г* NaCl, при насыщении CO_2 выпадает α-III, выход 43%, т. пл. 164° (из сп.). Маточные р-ры объединяют с органич. слоем, добавляют щелочь, с паром отгоняют **IV**, из остатка выделяют пинолгидрат, выход 6% (неочищ.), т. пл. 133—133,5° (из хлф.-бзл.). К р-ру $Hg(NO_3)_2$ (из 21,6 *г* HgO и 80 *мл* 20%-ной HNO_3) добавляют попеременно 10%-ный водн. KOH (до появления осадка) и порциями р-р 15,4 *г* **IV** в 30 *мл* эфира (отгоняя каждый раз эфир), фильтруют, к фильтрату добавляют 15 *г* KOH в 30 *мл* воды и 15 *г* KJ в 30 *мл* воды, отфильтровывают α-2-йодмеркурицинеол (VI) (фильтрат — р-р A), выход **VI** 8%, т. пл. 151—152° (из абс. сп.). 0,6 *г* **VI** обрабатывают (12 час.) суспензией 0,26 *г* CH_3COOAg в 7 *мл* спирта и 8 *мл* воды, фильтруют, к фильтрату добавляют водн. KOH, щел. фильтрат обрабатывают 10 *мл* насыщ. водн. NaOH и затем CO_2 (газом), выпадает **III**, выход 65%, т. пл. 161—162° (из абс. сп.). Спирт. р-р α-III обрабатывают водн. NaBr, выпадает α-броммеркурицинеол **(α-VII)**, т. пл. 152,6° (из сп.). Р-р A насыщают при 0° CO_2 (газом), осадок растворяют в теплом 10%-ном водн. NaOH, газообразным CO_2 при 0° осаждают 27 *г* α-I с т. пл. 45—48°; при стоянии в вакууме (2 дня) т-ра плавления повышается до 84—94°, при перекристаллизации из C_6H_6 оба препарата переходят в устойчивую форму α-I с т. пл. 142—144°. При внесении затравки низкоплавкой формы в щел. р-р устойчивой формы (т. пл. 140—142°), насыщ. CO_2, выпадает α-I с т. пл. 45—48°. Рентгенограммы обоих форм идентичны. К суспензии 5 *г* I (т. пл. 140—142°) в 50 *мл* водн. спирта (1 : 1) добавляют 2 *г* CH_3COOAg, перемешивают 12 час., фильтруют, к фильтрату добавляют 20 *мл* 10%-ного водн. NaOH, фильтрат обрабатывают CO_2, вновь фильтруют, из фильтрата $CHCl_3$ извлекают II, выход 62%, т. пл. 162—164° (из бзл.-ацетона, 3 : 1). В другом (невоспроизводимом) опыте получен изомер II (IIa) с т. пл. 134,5—135,5°. Рентгенограммы II и IIa не совпадают. При проведении р-ции IV с $Hg(NO_3)_2$ при различных pH получены следующие результаты (указаны pH, выход I, выход VI в %): 3, 56, 25; 4—5, 40, 37,5; 6, 25, 39. Р-р 19,4 *г* α-III и 0,25 *мг* 85%-ного гидразингидрата в 200 *мл* 5%-ного водн. NaOH кипятят 130 мин., экстрагируют эфиром, водн. слой фильтруют, подкисляют HCl до pH 4, выдерживают 10 мин., добавляют 30 *мл* 10%-ного водн. NaOH, кипятят до исчезновения запаха IV, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl до pH 5, добавляют эфир для коагуляции осадка и выделяют β-III, выход 35%, т. пл. 104,5° (из сп.). Аналогично из 4,98 *г* α-I получают β-I, выход 12%, т. пл. 161,8—162,2° (не изменяется при нагревании с пиридином). 0,1 *г* α-III в 2,5 *мл* CH_3OH обрабатывают (1 мин.) 0,05 *мл* конц. HCl, разбавляют водой, нейтрализуют и получают **IV**. Аналогично, но при проведении р-ции в течение 20 мин. 3,89 *г* α-III дают дигидрохлорид дипентена, выход 90%, т. пл. 52,8° (из петр. эф.). В тех же условиях **β-III** не меняется. Спирт. р-р β-III встряхивают 12 час. с 1 *экв* CH_3COOAg, фильтрат обрабатывают NaBr, выпадает **β-VII**, т. пл. 113—114° (из сп.). Аналогично, но с применением NaJ получают **β-VI**, т. пл.

116—117° (из сп.). 2,49 *г* β-I и 11,5 *г* AgO в 70 *мл* ацетона и 5 *мл* воды встряхивают 12 час., фильтруют, фильтрат упаривают, остаток (1,87 *г*) растворяют в 5,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 2 часа выделяют β-2-ацетоксимеркури-*транс*-терпин (VIII), выход 65%, т. пл. 130° (из толуола). При обработке водн. NaCl **VIII** переходит в II с т. пл. 120,5—121°. К р-ру 2,49 *г* β-I в 65 *мл* ацетона добавляют последовательно 0,4 *мл* CH_3COOH и 1,2 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 6 *мл* воды, выдерживают 12 час., упаривают и выделяют V, выход 88% (неочищ.), т. пл. 194—194,5°. При обработке $(CH_3COO)_2Pb$ **V** переходит в продукт с т. пл. 134—138°. Приведены данные о рентгенограммах α-I, II, α-III, β-III, α-VI, β-VI, α-VII, β-VII. Л. Бергельсон

50472. Монотерпеноиды. Часть. II. Синтез 2-метил-5-изопропилсуберона и 3-метил-6-изопропилсуберона. Джейкоб, Дев (Monoterpenoids. Part II. Synthesis of 2-methyl-5-isopropylsuberone and 3-methyl-6-isopropylsuberone. Jacob T. M., Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 4, 327—336 (англ.)

2-метил-5-изопропилциклогептанон (I) и 3-метил-6-изопропилциклогептанон (II) синтезированы из тетрагидрокарвона (III). Конденсация III с $(COOC_2H_5)_2$ и последующий щел. гидролиз приводят к 1-метил-4-изопропил-6-кетосубериновой к-те (IV), превращающейся при восстановлении по Кижнеру в 1-метил-4-изопропилсубериновую к-ту (V), циклизацией которой получают I. Для синтеза II превращают III действием C_2H_5ONO в оксим этилового эфира 2-изопропил-5-кето-*н*-гептановой к-ты (VI), который при конденсации с циануксусным эфиром (VII) и последующем гидрировании дает диэтиловый эфир 1-циано-2-метил-5-изопропилсубериновой к-ты (VIII). Щел. гидролизом VIII и декарбоксилированием получают 2-метил-5-изопропилсубериновую к-ту (IX), дающую при циклизации II. 37,5 *г* карвона гидрируют с $Pd/CaCO_3$ в спирте до III, выход 64—66%, т. кип. 115—116°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4535—1,4538, $[\alpha]^{25}D$ от —31,4 до —26°. Наряду с III получают с выходом 30% высококипящую фракцию, т. кип. 117—134°/30 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ 1,4925, $[\alpha]^{25}D$ —12°. К спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 16,1 *г* Na) добавляют при охлаждении 90 *г* III и 108 *г* $(COOC_2H_5)_2$, смесь выдерживают 36 час. при 0—5° и 12 час. при 25°, выливают на лед, подкисляют и эфиром извлекают этиловый эфир IV (IVa), выход 75—77%, т. кип. 152—155°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4610—1,4595. Омылением **IVa** (кипячение 3 часа с метанольным KOH) получают некристаллич. **IV**, выход 96%. Смесь 60 *г* KOH, 300 *мл* этиленгликоля, 36,5 *г* **IV**, 62,5 *мл* 60%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 300 *мл* $(CH_2OH)_2$ кипятят 3,5 часа, отгоняют воду и избыток гидразина, поднимая т-ру до 190—195° (2 часа), остаток кипятят 6 час., разбавляют водой, подкисляют, извлекают эфиром продукт, который обезвоживают азеотропной перегонкой с C_6H_6. Этерификацией неочищ. **V** (азеотропная перегонка 2 часа с 40 *мл* C_6H_6, 25 *мл* спирта и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4) получают диэтиловый эфир **V** (**Va**), выход 73%, т. кип. 135°/1,5 *мм*, $n^{27}D$ 1,4390, d_4^{27} 0,9504. Омылением Va (водно-спирт. р-р KOH, кипячение 12 час.) получают V, выход 99,5%, т. кип. 130°/0,05 *мм*. Смесь 16,3 *г* V, 16,3 *г* Fe-порошка, нагретого предварительно 4 часа при 450° в атмосфере водорода, и 1 *г* $Ba(OH)_2$ подвергают перегонке (300—360°, 30 мин.), получают I, выход 84%, т. кип. 86—87°/2,5 *мм*, 74°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4620, d_4^{24} 0,9105, $[\alpha]^{24}D$ +6,81° (*c* 2,205; сп.), семикарбазон, т. пл. 150—151° (из разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 115,5—116° (из сп.). К 32,8 *г* **III** добавляют при охлаждении спирт. р-ра C_2H_5ONa (4,9 *г* Na в 100 *мл* спирта), разбавляют спиртом (500 *мл*) и добавляют 27 *г* C_2H_5ONO, смесь выдерживают 18 час. при 0—5°, пропускают 3 часа CO_2, нагревают, фильтруют, фильтрат упаривают; остаток нагревают (100°, 10 мин.) с 25 *мл* 40%-ного CH_2O и 7,8 *мл* 2 н. HCl. Эфиром извлекают **VI**, выход 75,8%, т. кип. 123—126°/6 *мм*, 116—118°/3,5 *мм*, $n^{27}D$ 1,4380, d_4^{26} 0,9543. Смесь 36,95 *г* **VI**, 22,6 *г* **VII**, 1,53 *г* пиперидина, 0,214 *г* бензиламина, 6 *мл* лед. CH_3COOH и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 1,5 часа с отгонкой воды, получают диэтиловый эфир 2-циан-3-метил-6-изопропилоктен-2-диовой-1,8 к-ты (X), выход 88,6%, т. кип. 169—173°/2 *мм*, $n^{28}D$ 1,4700, d_4^{28} 1,016, $[\alpha]^{28}D$ —10,2°. 49 *г* **X** гидрируют 16—20 час. с $Pd/CaCO_3$ в спирте до **VIII**, выход 94,4%, т. кип. 169°/2 *мм*, $n^{28}D$ 1,4480, d_4^{28} 0,9974. 13,9 *г* **VIII** кипятят с 10 *г* KOH в 60 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 10 *мл* воды до прекращения выделения NH_3 (7—10 час.). Продукт р-ции, обезвоженный азеотропной перегонкой с C_6H_6, кипятят 17 час. с 8 *мл* конц. H_2SO_4 в 40 *мл* спирта и 80 *мл* C_6H_6; выделяют диэтиловый эфир IX (IXa), выход 95%, т. кип. 138—139°/1,5 *мм*, $n^{29,5}D$ 1,4380, $d_4^{29,5}$ 0,9495. Омылением 5,27 *г* **IXa** (кипячение 6 час. с водно-спирт. р-ром KOH) получают **IX**, выход 95,6%, т. кип. 160°/0,07 *мм*. В условиях циклизации **V** 5,7 *г* **IX** превращают в **II**, выход 84,1%, т. кип. 125°/40 *мм*, 87°/2,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4610, d_4^{24} 0,9076, $[\alpha]^{24}D$ —2,5° (*c* 1,583; сп.); семикарбазон, т. пл. 154° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 97—98° (из сп.). Приведены кривые ИК-спектров и данные об УФ-спектрах **I** и **II**. Часть I см. РЖХим, 1957, 26943. Л. Бергельсон

50473. Присутствие 2,7-диокси-4-изопропил-2,4,6-циклогептатриен-1-она (7-окси-4-изопропилтрополона) в красном кедре (*Thuja plicata* Donn.). **Гарднер, Бартон, Мак-Лейн** (Occurrence of 2,7-dihydroxy-4-isopropyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-one (7-hydroxy-4-isopropyltropolone) in western red cedar (*Thuja plicata* Donn.). Gardner J. A. F., Barton G. M., MacLean H.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 9, 1039—1048 (англ.)

7-окси-4-изопропилтрополон (I) выделен из древесины красного кедра следующим образом. Чешуйки Cu-бронзы в течение 5 недель выдерживают над древесиной красного кедра при 75—95°, получающиеся внутрикомплексные соединения экстрагируют $CHCl_3$ и разлагают действием H_2S, смесь трополонов перегоняют при 150—180°/0,5 *мм* и кристаллизацией выделяют 7-окси-4-изопропилтрополон (I), т. пл. 57,5—58° (из водн. сп.), $n^{70}D$ 1,6170; внутрикомплексное Cu-соединение, т. пл. 237—238° (из сп.-хлф.); диметиловый эфир **I**, $n^{22}D$ 1,5828. Строение **I** доказано следующими р-циями. При гидрировании **I** над Pt из PtO_2 образуется триол $C_{10}H_{20}O_3$, т. пл. 112—113° (из этилацетата), при окислении которого H_5JO_6 образуется HCOOH и диальдегид, окисляющийся $KMnO_4$ до β-изопропиладипиновой к-ты, т. пл. 80—80,5°. **I** получен также окислением γ-туяплицина, $K_2S_2O_8$ в щел. р-ре, выход 28%. **I** идентичен в-ву, полученному ранее из диазониевой соли 7-аминохинокитиола (Nozoe и др., Proc. Japan Acad., 1951, **27**, 282). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров **I**. В. Черкаев

50474. Синтез и конфигурация камфенилановой и изокамфенилановой кислот, а также соответствующих им спиртов. Альдер, Рот (Synthese und Konfiguration der Camphenilan- und der Isocamphenilansäure sowie der aus ihnen abgeleiteten Alkohole. Alder Kurt, Rorth Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1830—1837 (нем.)

Вопреки ранее опубликованным данным (Vaughan W. R., Perry R., J. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5355) показано, что камфенилановая к-та (I) обладает *эндо*-, а изокамфенилановая к-та (II) — *экзо*-конфигурацией. Диеновая конденсация циклопентадиена (III) с β,β-диметилакриловой к-той (IV) приводит к смеси (1:1) 2-дегидрокамфенилановой к-ты (V) и 2-дегидроизокамфенилановой к-ты (VI), каталитич. гидрированием которых получены соответственно **I** и **II**. При обработке йодом в щел. р-ре **VI** не изменяется, тогда как **V**

дает йодлактон (VII), что указывает на *эндо*-конфигурацию V и *экзо*-конфигурацию **VI**. Судя по т-ре плавления все ранее полученные препараты **I** содержали примеси II. Окисление **V** и **VI** $KMnO_4$ приводит к 1,1-диметилциклопентантрикарбоновой-2(*цис*), 3(*цис*), 5(*цис*) к-те (VIII) и ее 2(*транс*), 3(*цис*), 5(*цис*)-изомеру (IX), конфигурация которых доказана тем, что IX в отличие от VIII не дает ангидрида при обработке CH_3COCl. Восстановлением метиловых эфиров **I, II, V** и VI посредством $LiAlH_4$ получены соответственно *эндо*-изокамфанол (X), *экзо*-изокамфанол (XI), *эндо*-дегидроизокамфанол (XII) и *экзо*-дегидроизокамфанол (XIII). К 200 *г* **IV** добавляют по каплям 500 *г* III (180°, 24 часа), разгонкой выделяют 150 *г* непрореагировавшей **IV** и 50 *г* смеси трициклопентадиена, V и VI, т. кип. 140—160°/12 *мм*.

I, V, X, XII; II, VI, XI, XIII

I, II; R = COOH; V, VI Δ^4, R = COOH; X, XI R = CH_2OH; XII, XIII Δ^4, R = CH_2OH

500 *г* этой смеси обрабатывают теплым р-ром Na_2CO_3, фильтруют, фильтрат подкисляют, эфиром извлекают смесь (XIV) V и VI, выход 180 *г*, т. кип. 135—145°/13 *мм*. К 50 *г* XIV, 75 *г* $NaHCO_3$ и 1,5 *г* эфира добавляют р-р 50 *г* J и 150 *г* K в 500 *мл* воды, выдерживают 2 часа, $CHCl_3$ извлекают **VII**, выход 47%, т. пл. 45° (из бзл.-петр. эф.). Из водн. слоя после подкисления выделяют VI, выход 48%, т. пл. 96° (из петр. эф.); метиловый эфир, т. пл. 56—58°, $n^{20}D$ 1,4713, d_4^{20} 1,0188. К р-ру 10 *г* VII в 70 *мл* лед. CH_3COOH добавляют порциями при ≤ 35° 4 *г* Zn-пыли, встряхивают 1 час, разбавляют водой, извлекают эфиром **V**, выход 81%, т. пл. 94° (из петр. эф.); метиловый эфир **V** (**XV**), т. кип. 68°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4723, d_4^{20} 1,0230. 2 *г* **V** в 100 *мл* 2%-ного р-ра Na_2CO_3 окисляют $KMnO_4$ (150 *мл* 4%-ного р-ра) до **VIII**, т. пл. 131° (из этилацетата-бзл.). В тех же условиях VI дает **IX**, т. пл. 221° (из этилацетата). 500 *мг* VIII и 5 *мл* CH_3COCl нагревают 3 часа при 50°, отгоняют избыток CH_3COCl и получают 2,3-ангидрид VIII, т. пл. 149° (из бзл.). В тех же условиях **IX** не изменяется. 5 *г* **V** гидрируют с PtO_2 в этилацетате до **I**, т. пл. 92°; метиловый эфир **I** (**XVI**), т. кип. 65—66°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4676, d_4^{20} 1,0124. Аналогично из **VI** получают II, т. пл. 118°; метиловый эфир (**XVII**), т. кип. 56—57°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4673, d_4^{20} 1,0072, 10 *г* **XV** восстанавливают $LiAlH_4$ (5 *г*) в эфире (кипячение 30 мин.) до XII, выход 81%, т. пл. 89° (возгонка в вакууме); *п*-нитробензоат, т. пл. 84° (из лигр); дигидротриазол, т. пл. 92° (разл.; из бзл.-лигр.). В тех же условиях из XVI получают X, т. пл. 83° (возгонка в вакууме); *п*-нитробензоат, т. пл. 93° (из лигр.); из метилового эфира VI получают **XIII**, т. пл. 43° (возгонка в вакууме); *п*-нитробензоат, т. пл. 97° (из лигр.); из **XVII** образуется XI, т. пл. 63° (возгонка в вакууме); *п*-нитробензоат, т. пл. 103° (из лигр.) Л. Бергельсон

50475. **Продукты окисления камфена двуокисью селена. Предварительное сообщение. Хирсьярви, Хирсьярви, Кайла** (Über die Produkte der Selendioxydoxydation von Camphen. Vorläufige Mitteilung). Hirsjärvi Pekka, Hirsjärvi Marjatta, Kaila Juhani O. W.), Suomen kem., 1957, 30, № 4, B72—B73 (нем.)

При окислении рацемич. камфена (I) SeO_2 в $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 3 часа) выделены: неизмененный I, выход 1,7%; камфенилон (II), выход 0,5%; семикарбазон, т. пл. 221—222° (разл.); трицикленовая к-та (III), образующаяся в процессе перегонки при разделении, выход 2%, т. кип. 84—85°/12 *мм*, т. пл. 151,5—152,5° (из C_5H_{12}); карбокамфенилонон, выход 16,5%, т. пл. 58—59° (из лигр.); трициклилацетат, т. кип. 97—104°/14 *мм*, щел. гидролиз которого привел к CH_3COOH и трициклолу (IV) с выходом 6,6% (считая на исходный I), т. пл. 94—96° (содержит еще нейтр. продукт с альдегидным ИК-спектром, по-видимому, трициклаль, так как при окислении воздухом образовалась III). Заведомый IV получен р-цией метилового эфира III и $LiAlH_4$, т. пл. 110,5—111°. А. Сергеев

50476. **Синтезы в ряду терпенов. III. Синтез 4,4,9-триметил-*транс*-декалона-8. Зондхеймер, Элад** (Syntheses in the terpene series. III. A synthesis of 4,4,9-trimethyl-*trans*-decal-8-one. Sondheimer Franz, Elad Dov), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5542—5546 (англ.)

Описано получение 4,4,9-триметил-*транс*-декалона-8 (I) и 9-метил-Δ^4-окталол-7ξ-она-3 (II) — промежуточных соединений для синтеза ди- и тритерпенов. 9-метил-Δ^4-окталиндион-3,8 (III) восстанавливают $LiAlH_4$ в смесь 9-метил-Δ^4-окталиндиола-3β,8β и его 3α-эпимера, которая при окислении посредством MnO_2 дает 9-метил-Δ^4-окталол-8β-он-3 (IV). При обработке **IV** CH_3J и *трет*-C_4H_9OK разрывается кольцо *B*, однако бензоат **IV** в этих условиях дает бензоат 4,4,9-триметил-Δ^{10}-окталол-8β-она-3 (**V**) наряду с бензоатом 2,4,4,9-тетраметил-Δ^{10}-окталол-8β-она-3 (**VI**). Восстановление **V** по Кижнеру и последующее каталитич. гидрирование приводят к 4,4,9-триметил-*транс*-декалолу-8β (**VII**), переходящему в **I** при окислении посредством CrO_3. *Транс*-конфигурация **I** и **VII** принята, исходя из предположения, что β-область недоступна для каталитич. гидрирования, так как экранирована аксиальными CH_3-группами при $C_{(4)}$ и $C_{(9)}$. Гидрированием толугидрохинона (**VIII**) получают смесь стереизомерных 2-метилциклогександиолов-1,4 (**IX**), из которой избирательным бензоилированием при $C_{(4)}$ и последующим окислением с CrO_3 синтезируют бензоат (X) 2-метил-4-оксициклогексанона-1 (**XI**). Конденсация **XI** с йодметилатом (**XII**) 1-диэтиламинобутанона-3 (**XIIa**) приводит к **II**. Строение **X** доказано его превращением в 3-метилциклогексанен-1 (**XIII**) восстановлением по Кижнеру и последующим окислением CrO_3. 55 *г* **III** восстанавливают посредством $LiAlH_4$ (28 *г*) в эфире (после добавления **III** перемешивают 30 мин.), продукт р-ции (54,6 *г*) встряхивают 15 час. с 550 *г* MnO_2 в 3 *л* $CHCl_3$, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают **IV** (в виде масла), выход 74%, считая на **III**. Моногидрат **IV**, т. пл. 58—59° (из влажного эфира); бензоат **IV** (**IVa**) (C_6H_5COCl, пиридин, 20°, 12 час.), т. пл. 96—97° (из петр. эф.). К р-ру 27 *г* K в 750 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляют 43,5 *г* **IVa** в 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH (20°, 5 мин.) и затем 180 *мл* CH_3J (5 мин.), смесь перемешивают 1 час при 20° (все в атмосфере N_2), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) вымывают **VI**, выход 15%, т. пл. 91—93° (из пентана), и затем **V**, выход 57%, т. пл. 86—87° (из петр. эф.). Смесь 25 *г* **V**, 45 *мл* 100%-ного NH_2NH_2, 40 *г* KOH и 450 *мл* диэтиленгликоля кипятят 2 часа, нагревают до 200° с отгонкой летучих в-в, остаток кипятят 4 часа и выделяют 4,4,9-триметил-Δ^{10}-окталол-8β (**XIV**), выход 78%, т. пл. 122—123° (из петр. эф.). 11 *г* **XIV** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (3 часа) до **VII**, выход 73%, т. пл. 74—75° (из пентана при т-ре —70°, затем возгонка при 120°/0,2 *мм*). Р-р 7,5 *г* CrO_3 в 18 *мл* воды и 60 *мл* CH_3COOH добавляют к 7,2 *г* **VII** в 90 *мл* CH_3COOH (10 мин., охлаждение), выдерживают 12 час. при 10° и выделяют I, выход 88%, т. кип. 113—115°/3,5 *мм*, т. пл. 40—42°. 84 *г* **VIII** восстанавливают со скелетным Ni (20 *г*) в CH_3OH (150°, 150 *ат*, 2 часа) до **IX** в виде масла (88,4 *г*). К р-ру последнего в 250 *мл* $CHCl_3$ и 190 *мл* пиридина добавляют 96 *г* C_6H_5COCl в 200 *мл* $CHCl_3$ (0—5°, 5 час.),

смесь выдерживают 12 час. при 20° и выделяют 1-монобензоат **IX** (**IXa**), выход 64% (считая на **VIII**) в виде смеси стереоизомеров с т. кип. 146—150°/0,2 *мм*. 22,5 *г* **IXa** окисляют CrO_3 (14 *г*) в CH_3COOH (как **VII**) до **X**, выход 36%, т. пл. 69—70° (из гексана). Из маточных р-ров выделяют маслообразную смесь **X** и его стереоизомера, выход 37%. 2,5 *г* **X** восстанавливают по Кижнеру (как **V**), продукт р-ции (1,1 *г*) окисляют CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.) до **XIII**, выход 0,85 *г*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155—157°; семикарбазон, т. пл. 181—182°. Омылением 3 *г* **X** (кипячение с CH_3ONa в CH_3OH получают **XI**, выход 73%, т. кип. 119—120°/4 *мм*. Р-р 0,12 *г* Na в 6 *мл* CH_3OH добавляют в атмосфере N_2 к смеси **XI** (0,77 *г*) и **XII** (из 0,95 *г* **XIIa** и 0,9 *г* CH_3J) в 7 *мл* C_6H_6, перемешивают 12 час. при 20°, кипятят 1,5 часа, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают **II**, выход 30 *мг*, т. пл. 102—103° (из гексана-бзл.). Приведены данные об УФ-спектрах **I**, **II**, **IV—VI**, **X** и об ИК-спектрах **IV—VI**. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 8102.

Л. Бергельсон

50477. Химия кипарисовых. XIX. Нахождение маноола в *Cupressus sempervirens* L. Энцелль, Эрдтман (The chemistry of the natural order cupressales. XIX. The occurrence of manol in *Cupressus sempervirens*. L. Enzell C., Erdtman H.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 902—903 (англ.)

Экстракцией 4,8 *кг* ядра древесины средиземноморского кипариса *Cupressus sempervirens* L. ацетоном получена смесь, которая была разделена на нейтр. (А, выход 5,8%) и кислую (Б, выход 0,4%) фракции. Перегонкой фракции А выделены фракции, 1) т. кип. 104—109°/26 *мм*, из которой выпадает 2,5 *г* *d*-борнеола (**I**), т. пл. 204—207° (из нитрометана и лигр.), $[\alpha]^{22}D$ +36,5° (*с* 1,7; хлф.); 2) т. кип. 109—110°/26 *мм*, выход 79 *г*, содержащая метиловый эфир карвакрола (**II** спирт), идентифицированный (деметилированием с HBr и последующей обработкой $ClCH_2COOH$) в виде карвакроксиуксусной к-ты, т. пл. 150—152°; 3) с т. кип. 118—128°/26 *мм*, выход 12,17 *г*, содержащая на 45% ацетат **I**; 4) т. кип. 172—178°/26 *мм*, из которой выпадает 19,9 *г* цедрола, т. пл. 87,5—88° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +10,0° (*с* 1,1; хлф.); 5) т. кип. 190—198°/14 *мм*, выход 12 *г*, содержащая маноол, т. пл. 53—53,5° (из петр. эф.). Из фракции Б выпадает 0,2 *г* нуткатина (**III**), т. пл. 95—96°, а из остатка перегонкой выделяют 2,77 *г* **II** с т. кип. до 129°/27 *мм*. Фракция с т. кип. 156—175°/27 *мм* содержит 0,5 *г* β-туйяплицина, т. пл. 51,5—52°, а фракция с т. кип. 216°/27 *мм* является **III**. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 43473. Г. Сегаль

50478. Исследования пространственного течения катализируемой кислотами циклизации терпеноидных полиенов. Сообщение 2. Димеризация (±)-1-метилен-5,5,8а-триметил-*транс*-2-декалона [полный синтез (+)-(8S,8'S)-оноцерандиола-8,8']. Роман, Фрей, Штадлер, Эшенмозер (Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen bei terpenoiden Polyenverbindungen. 2. Mitteilung. Dimerisation von (±)-1-Methylen-5,5,8a-trimethyl-*trans*-2-decalon (Totalsynthese von (+)-(8S, 8'S)-Onoceran-8,8'-diol). Romann E., Frey A. J., Stadler P. A., Eschenmoser A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1900—1917 (нем.)

Осуществлено превращение 1-оксиметил-5,5,8а-триметил-*транс*-декалола-2 (**I**) в (±)-1-метилен-5,5,8а-триметил-*транс*-декалон-2 (**II**), исходя из которого синтезирован (+)-(8S, 8'S)-оноцерандиол-8,8'(**III**). Смесь 2,05 ммоля **I**, 2,07 ммоля CH_3SO_2Cl и 9,5 *мл* безводн. C_5H_5N выдерживают 18 час. при 0° и получают 1-мономезилат **I** (**IV**), выход 90%, т. пл. 94° (из гексана). К р-ру 13,71 *г* **IV** в 250 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям при ~ 20° 101 *мл* р-ра CrO_3 (33,3 *г* в 1000 *мл* смеси CH_3COOH и воды, 8 : 2); смесь выдерживают 2 часа при ~ 20° и 15 мин. при 50°, избыток CrO_3 разлагают добавлением CH_3OH, частично упаривают в вакууме, нейтрализуют и эфиром извлекают мезилат 1-оксиметил-5,5,8а-триметил-*транс*-декалона-2 (**V**), выход 66%, т. пл. 98° (из гексана). К р-ру 4,2 *г* **V** в 60 *мл* смеси абс. C_6H_6 и CH_3OH (1 : 1) прибавляют при 0° 9,95 *мл* 1,4 н. р-ра CH_3ONa, выдерживают 30 мин. при 25° и выделяют **II**, выход 87%, т. кип. 90—115° (т-ра бани)/0,05 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 183—184,5° (из $CHCl_3$-CH_3OH). При действии на **V** *трет*-$C_5H_{11}OK$ в смеси C_6H_6 и эфира (0°, 1 час и 20°, 0,5 часа) выход **II** незначителен, побочно образуется в-во с т. пл. 157°, имеющее, вероятно, строение (**VI**). **II** получен также окислением (±)-1-метилен-5,5,8а-триметил-*транс*-деканола-2 (**VII**). Р-р 2,51 *г* 1-карбометокси-5,5,8а-триметил-*транс*-2-декалона в 75 *мл* абс. эфира встряхивают с 1 *г* NaH 1 час при ~ 20° и 1 час при кипении, добавляют суспензию 2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира, смесь кипятят 1 час и из продуктов р-ции хроматографией на Al_2O_3 выделяют **VII** (вымывание смесями C_6H_6-петр. эф.), выход 35%, т. пл. 90,5—91° (возогнан при давл. 0,1 *мм*). **VII** (590 *мл*) при окислении 2 *г* CrO_3 в C_5H_5N (~ 20°, 4 часа) дает **II**, выход 440 *мг*. 622 *мг* **II** и 0,8 *мл* ксилола нагревают в запаянной под вакуумом ампуле 24 часа при 110 ± 5°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из 9 *мл* безводн. ацетона и получают димер **II** (**VIII**), выход 40%, т. пл. 171—172°; из маточного р-ра хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) выделяют **VIII**, выход 6,4%, и смесь в-в (А) изомерных **VIII**, выход 24%, т. пл. ~ 130°. Аналогичные результаты получены при проведении димеризации при 90 и 130°, а также при ~ 20° (26 дней) в петр. эфире. Рассмотрены причины стереоспецифичности димеризации **II**. Предлагаемое пространственное строение **VIII** подтверждено его превращениями. 650 *мг* **VIII** восстанавливают действием 9 *г* Na в кипящем *н*-C_3H_7OH и получают (±)-биснороноцерандиол [(±)-**IX**], выход 70—79%, т. пл. 243—244° (из сп.). К р-ру 181 *мг* (±)-**IX** в 40 *мл* $C_2H_5COCH_3$ прибавляют 0,4 *мл* 8 н. р-ра CrO_3, содержащего в 100 *мл* 23 *мл* конц. H_2SO_4; смесь выдерживают 4 часа при ~ 20° и хроматографией на Al_2O_3 выделяют (±)-биснороноцерандион [(±)-**X**] (вымывание смесью C_6H_6-петр. эф.), выход 130 *мг*, т. пл. 117—118° (из ацетона-воды). (±)-**IX** переведением в ди-*l*-ментоксиацетат, хроматографированием на Al_2O_3 и последующим гидролизом разделен на оптич. антиподы: (+)-**IX**, т. пл. 208,5—209° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +11° (хлф.); (—)-**IX**, т. пл. 208°, $[\alpha]^{24}D$ —10° (хлф.). (+)-**IX** при окислении CrO_3 дает (—)-**X**, т. пл. 139—140° (из ацетона-воды), $[\alpha]^{25}D$ —68° (хлф.). 75 *мг* (—)-**X** прибавляют к эфирному р-ру CH_3MgJ, кипятят 1 час и из продуктов р-ции хроматографией на Al_2O_3 (вымывание смесью петр. эф.-C_6H_6) и последующей кристаллизацией из CH_3OH выделяют **III**, выход 28 *мг*, т. пл. 180,5—181°, $[\alpha]^{20}D$ +44° (хлф.). С целью идентификации (—)-**X** получен озонированием α-оноцерадиена (220 *мг*) в сухом CH_2Cl_2 при —70° с последующей обработкой реакционной массы при —20° 3,5 *мл* лед. CH_3COOH и 550 *мг* Zn-пыли (за 3 часа), выход 141 *мг*. Полученный (—)-**X** восстановлением Na и *н*-C_3H_7OH переведен в (+)-**IX**. При аналогичном восстановлении 350 *мг* смеси А из про-

дуктов р-ции фракционированной кристаллизацией из ацетона выделены 44 *мг* (±)-IX и 75 *мг* изомерного диола $C_{28}H_{50}O_2$ (XI), т. пл. 214—215°. XI при окислении CrO_3 в ацетоне дает дикетон $C_{28}H_{46}O_2$, т. пл. 190—191° (из петр. эф.). Приведены данные ИК-спектров для II—VII и кривые ИК-спектров для VIII—XI и смеси А. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 46901. В. Коптюг

50479. О составе масла **корня ольхи. Исследование неомыляющейся фракции. Асселино, Асселино** (Sur la composition de l'huile de racine d'aunée. Étude de la fraction insaponifiable. Asselineau Cécile, Asselineau Jean), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1359—1364 (франц.)

При омылении масла корня ольхи выделены фитомелан (I) и из неомыляемой фракции (НФ) алифатич. углеводороды состава $C_{27}H_{56} \pm 2CH_2$ (II), β-элемен (III), фриделин (IV), даммарадиенол (V), стигмастерин (VI) и неизвестный спирт (VII). Смесь 380 *г* масла, 750 *мл* спирта и р-ра 150 *г* NaOH в 750 *мл* воды кипятят 1 час, по охлаждении разбавляют 2 *л* воды, экстрагируют эфиром и выделяют из эфирного р-ра НФ, выход 58 *г*. Подкисление водн. щел. р-ра дает фракцию, растворимую в эфире, выход 230 *г*, и нерастворимый в эфире I, выход 80 *г*. НФ кипятят с CH_3OH; из нерастворимой части выделяют (после хроматографирования на Al_2O_3) II, т. кип. 150—170°/0,2 *мм*, т. пл. 60—62°. Из 11 *г* растворимой в CH_3OH части НФ после повторного хроматографирования выделяют III—VI. III, выход 1,8 *г*, т. кип. 125—135° (баня)/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930, $[\alpha]^{19}D$ −17° (*с* 2,025; хлф.). Смесь 500 *мг* III и 10 *мл* 0,1 н. р-ра C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ выдерживают 15 час. в темноте при ~20° и после обычной обработки выделяют диокись III (IIIa), т. кип. 90—100° (баня)/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4902. V, т. пл. 134—135°, $[\alpha]^{18}D$ +54° (*с* 1,73; хлф.); ацетат, т. пл. 149—150° (из этилацетата), $[\alpha]^{19}D$ +62° (*с* 1,119, хлф.); бензоат, т. пл. 124—127° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]^{19}D$ +75° (*с* 1,708; хлф.); гидрирование V в смеси этилацетата-CH_3COOH в присутствии PtO_2 дает тетрагидропроизводное V, т. пл. 108—110° (из этилацетата-водн. диоксана). IV, т. пл. 255—266°, $[\alpha]^{19}D$ −25° (*с* 1,6 хлф.). VI, т. пл. 163—165°, $[\alpha]^{20}D$ −46° (*с* 1,275; хлф.); ацетат, т. пл. 138—141°, $[\alpha]^{21}D$ −50° (*с* 1,266; хлф.); бензоат, т. пл. 156—158°, $[\alpha]^{20}D$ −22° (*с* 1,933; хлф.); при гидрировании бензоата VI в CH_3COOH в присутствии PtO_2 образуется бензоат стигмастанола, т. пл. 134—135° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ +19° (*с* 1,175; хлф.). При кристаллизации НФ выделяют VII, выход 100 *мл*, т. пл. 279—280° (из диоксана, после хроматографирования). Смесь 37 *мг* VII с 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,2 *мл* толуола кипятят 2 часа и по охлаждении получают ацетат VII, т. пл. 286—288° (из хлф.). 37 *г* I хроматографируют на 675 *г* смеси силикат Mg-целит, 2 : 1 и смесью C_6H_6 + 3% эфира вымывают фракцию, выход 5 *г*, т. пл. 310—320° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ +38° (*с* 1,230; хлф.), и $CHCl_3$ + 5% CH_3OH — фракцию, выход 8 *г*, т. пл. 310—320° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ +26° (*с* 1,475; хлф.). Приведены кривые ИК-спектров III, V, VII, данные ИК-спектров I и III и УФ-спектров I и V. М. Бурмистрова

50480. **Cβ-Cγ-расщепление γ-оксикислоты при электролитическом окислении. Кори, Сауэрс, Суонн** (Cβ-Cγ-cleavage of a γ-hydroxy acid by electrolytic oxidation. Corey E. J., Sauers Ronald R., Swann Sherlock, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5826—5827 (англ.)

Электролиз *транс-анти-транс*-2,5,5,9-тетраметил-2-оксидекалинуксусной-1 к-ты (I) приводит к описанным ранее тетрациклич. тритерпеноидам типа оноцерана (РЖХим, 1958, 18074) наряду с 1,3,3-триметил-1-винил-2-(бутанон-3′-ил)-циклогексаном (II), выход 34—38%, т. кип. 95—96°/0,4 *мм*, $n^{21}D$ 1,4857, $[\alpha]^{26}$ −10,4° (хлф.), строение которого доказано получением семикарбазона, т. пл. 175,5—178,5°, гидрированием над Pd/C в CH_3OH в дигидрокетон (семикарбазон, т. пл. 156,5—158,5°), а также ИК-спектров и спектром протономагнитного резонанса (приведены данные). Окисление II посредством NaBrO приводит к норкислоте; бензилтиурониевая соль, т. пл. 143—145°, что доказывает наличие в II группировки $RCOCH_3$. Электролизом ацетата I получают только производные оноцерана. При электролитич. окислении *транс-анти-цис*-изомера I также образуется II наряду с двумя другими кетонами, строение которых не выяснено. Г. Сегаль

50481. **Выделение и идентификация бетулина, лупеола и β-амирина птичьего клея из** *Trochodendron aralioides* Siebold et Zuccarini. **Ягисита** Isolation and identification of betulin, lupeol, and β-amyrin from the bird-lime of *Trochodendron aralioides* Siebold et Zuccarini. Yagishita Kazuyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 2, 77—81 (англ.)

Описано выделение бетулина (I), лупеола (II) и β-амирина (III) из неомыляющейся фракции эфирного экстракта коры *Trochodendron aralioides* Siebold et Zuccarini (*Trochodendraceae*). 1,5 *кг* высушенной коры экстрагируют эфиром 40 час. и получают 264 *г* экстракта, который кипятят 40 час. с 10%-ным р-ром КОН в смеси C_6H_6-спирт (1 : 1). Горячую смесь фильтруют, удаляют р-рители в вакууме, остаток разбавляют 2,5 *л* воды и экстрагируют 45 час. эфиром. Водн. слой объединяют с промывными водами, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Экстракт (А, 129,5 *г*) кристаллизуют из спирта и кристаллы (72,5 *г*, т. пл. 225—235°) ацетилируют кипячением (2 часа) с 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 150 *мл* C_6H_6, кристаллизацией выделяют диацетат I (IV), выход 7,5 *г*, т. пл. 221,6—222,6° (из спирта-этилацетата), $[\alpha]^{30}D$ +21,4° (*с* 1,064), и кристаллы (Б) с т. пл. 190—193°, выход 44 *г*. Омылением 2 *г* IV (5%-ный сп. р-р КОН, кипячение 2 часа) получают I, выход 1,8 *г*, т. пл. 255,5—256,5°, $[\alpha]^{30}D$ +16,2° (*с* 0,832). Смесь 2 *г* I и 20 *мл* 98—100%-ной HCOOH кипятят 45 мин., на следующий день выливают в воду, получают формиат аллобетулина (V спирт), выход 1,5 *г*, т. пл. 313—315° (из бзл.), $[\alpha]^{30}D$ +49,3° (*с* 0,54). Омылением 1 *г* V аналогично IV выделяют V, выход 0,9 *г*, т. пл. 264—265° (из хлф.-CH_3OH, 1 : 1), $[\alpha]^{30}D$ +48,3° (*с* 0,565); ацетат, т. пл. 280—281° (из сп.-бзл., 1 : 1), $[\alpha]^{30}D$ +54,2° (*с* 0,656). Смесь 1 *г* IV и 15 *мл* 98—100%-ной HCOOH кипятят 1,5 часа, через 1 час выливают в воду, осадок растворяют в 50 *мл* C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, выделяют ацетат V, выход 0,8 *г*. К р-ру 0,5 *г* IV в 10 *мл* C_6H_6 добавляют смесь 3 *мл* 60%-ной $HClO_4$, кипятят 2 часа, после обычной обработки и хроматографирования выделяют V, выход 0,42 *г*. Кристаллы Б кристаллизуют из спирта, деацетилируют и бензоилируют. Из смеси бензоатов кристаллизацией из спирта-этилацетата, 1 : 1, выделяют бензоат II (VI), т. пл. 269—270°, $[\alpha]^{30}D$ +53,8° (*с* 1,052). Омылением 3 *г* VI аналогично IV получают II, выход 2,7 *г*, т. пл. 215—216° (из сп.), $[\alpha]^{30}D$ +28,0° (*с* 0,721); ацетат, т. пл. 217—218° (из сп.), $[\alpha]^{30}D$ +44,6° (*с* 0,551). Из р-ра после отделения VI выделяют бензоат III (VII), выход 1,5 *г*, т. пл. 232° (из ацетона-бзл., 1 : 1), $[\alpha]^{28}D$ +97,4° (*с* 1,960). Остаток после кристаллизации А (57 *г*) 250 *мл* C_6H_6 и 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, из продуктов р-ции выделяют ацетат III, выход 12,5 *г*, т. пл. 239—240°, $[\alpha]^{28}D$ +82,6° (*с* 0,734). Омыление 0,5 *г* VII приводит к III, выход 0,4 *г*, т. пл. 196°, $[\alpha]^{28}D$ +84,5° (*с* 0,658); при аналогичном гидролизе ацетата III также образуется III. Приведены кривые ИК-спектров I, IV, V, ацетата и формиата V.

М. Бурмистрова

50482. **Изучение тритерпеноидов. X. О составных частях** *Jasminum odoratissimum* L. **Урсоловая кислота и олеаноловая кислота. Симано, Мидзуно,**

Адати (**Shimano Takeshi, Mizuno Mizuo, Adachi Ikuo**), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 9, 1038—1040 (японск.; рез. англ.)

В 11 родах растений семейства *Oleaceae* обнаружено присутствие тритерпеноидов. Хроматографией на бумаге (р-рители: C_6H_6-ксилол, 4 : 1, и C_6H_6-толуол, 1 : 4) остатка из хлороформенного экстракта листьев *Jasminum odoratissimum* L. обнаружено присутствие двух тритерпеноидов. Экстрагированием 700 *г* сухих листьев *Jasminum odoratissimum* L. сухим эфиром в течение 7 дней была выделена смесь тритерпеноидов, выход 1,5%, разделенная кристаллизацией из CH_3OH и C_2H_5OH на олеаноловую к-ту, выход 0,09%, т. пл. 302—303° (из сп.), и урсоловую к-ту, выход 0,03%, т. пл. 278—279° (из сп.), идентифицированных сравнением с заведомыми образцами, по ИК-спектрам и получению ацетильных и бензоильных производных. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 37765. Л. Яновская

50483. Абсорбция в инфра-красном свете смоляных кислот и их производных. I. Абиетиновые и пимаровые кислоты. **Брун** (The infrared absorption of rosin acids and their derivatives. I. Abietic and pimaric acids. **Bruun Henrik H.**), Paperi ja puu, 1956, 38, № 12, 577—582 (англ.)

Рассмотрено строение и стереохим. конфигурации смоляных к-т. Исследованы спектры поглощения (СП) в ИК-свете абиетиновой (I), т. пл. 170,2—172,7°, дегидроабиетиновой (II), т. пл. 173,3—174,8°, дигидроабиетиновой (III), т. пл. 133,8—136,8°, тетрагидроабиетиновой (IV), т. пл. 149,4—152,4°, декстропимаровой (V), т. пл. 212,4—213,9°, и изодекстропимаровой к-т (VI), т. пл. 162,9—164,9°. До длины волны 8 μ СП абиетиновых к-т весьма сходны и только II дает резкую полосу поглощения при 6,68 μ, в пределах 8—11 μ эти к-ты обнаруживают качеств. сходство, а при 11—15 μ наблюдаются характерные полосы: для I 11,21, 12,65 и 13,87 μ; для II 12,20 и 13,89 μ; для III 11,53—11,68 и 14,12 μ для IV 14,27 μ, которыми, вероятно, можно пользоваться для идентификации абиетиновых к-т в их смесях. Характерные полосы поглощения для V 6,97, 14,08 и 14,61 μ; для VI 8,00, 8,68—8,75, 11,00, 13,67 и 13,99 μ; полосы, связанные с винильной группой, слабее в СП V сравнительно с СП VI, очевидно, за счет различной конфигурации при атоме С в положении 7. В СП II найдены полосы поглощения, характерные для 1,2,4-алкилзамещ. бензолов. Ю. Вендельштейн

50484. Синтез саргастерина, фукостерина и C_{20}-изохолестерина. **Хаяцу** (Syntheses of sargasterol, fucosterol and C_{20}-iso-cholesterol. **Hayatsu Ryoichi**), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 823—824 (англ.)

Описан синтез саргастерина (I), фукостерина (II) и 20-изохолестерина (III), исходя из Δ^5-3β-окси-20-изобиснорхоленовой к-ты, которую получали обработкой р-ром КОН в диэтиленгликоле метилового эфира Δ^5-3β-ацетоксибиснорхоленовой к-ты (IV к-та). Хлорангидрид IV восстанавливают $NaBH_4$ в соответствующий спирт (V), т. пл. 135,5—137°. Тозиловый эфир V, т. пл. 125—128°, при нагревании с $NaCH(COOC_2H_5)_2$ в ксилоле и последующем кипячении с р-ром КОН *изо*-C_3H_7OH дает соответствующую дикарбоновую к-ту (VI), т. пл. 189—196° (разл.). При 190° VI декарбоксилируется в Δ^5-3β-окси-20-изохоленовую к-ту (VII). 3-ацетат VII, т. пл. 213—215°, при обработке $Cd(изо\text{-}C_3H_7)_2$ дает 24-кето-20-изохолестерин (VIII), идентичный кетону, полученному при озонировании I. Обработка VIII C_2H_5MgBr и дегидратация образующегося при этом Δ^5-3β-24ξ-диокси-20-изостигмастана, т. пл. 176—179°, приводит к получению I, т. пл. 134—135°, $[\alpha]D$ —48,0° (хлф.); ацетат, т. пл. 136,5—137°, $[\alpha]D$ —53,5° (хлф.); бензоат, т. пл. 114—115°, $[\alpha]D$ —21,5° (хлф.). Аналогичным образом, исходя из Δ^5-3β-ацетоксибиснорхоленовой к-ты, через соответствующий спирт, т. пл. 153—154,5°, его тозиловый эфир, т. пл. 132—134°, дикарбоновую-23 к-ту, т. пл. 204—207° (разл.), Δ^5-3β-ацетоксихоленовую к-ту, т. пл. 185—187°, и 24-кетохолестерин, т пл. 129—130°, получают II, т. пл. 127,5—129°, $[\alpha]D$ —39,0° (хлф.); ацетат, т. пл. 119—120°, $[\alpha]D$ —42,5° (хлф.); бензоат, т. пл. 118,5—119°, $[\alpha]D$ —19,0 (хлф.). При взаимодействии IV с $Cd(изо\text{-}C_3H_7)_2$ образуется 22-кето-20-изсхолестерин (IX), т. пл. 109—110°, полученный также изомеризацией 22-кетохолестерина при обработке р-ром КОН в диэтиленгликоле. Восстановление IX по Кижнеру — Вольфу дает III, т. пл. 155,5—156°, $[\alpha]D$ —43° (хлф.); ацетат, т. пл. 121,5—122° $[\alpha]D$ —48,5° (хлф.); бензоат т. пл. 163,5—165°, $[\alpha]D$ —19,5° (хлф.). Приведенные т-ры плавления и величины $[\alpha]D$ совпадают с аналогичными константами природных I—III и их производных. М. Бурмистрова

50485. Выделение стигмастерина из стеринов сои. **Кемпбелл, Аллан, Шеперд, Джонсон, Отт** (The separation of stigmasterol from soybean sterols. **Campbell J. Allan, Shepherd D. A., Johnson B. A., Ott A. C.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1127—1129 (англ.)

Противоточный метод выделения стигмастерина (I), $[\alpha]D$ —49° (хлф.), в виде α-нафтилкарбамата (II) является лучшим методом выделения I из смеси стеринов сои. Таким путем, применяя хлорбензол, из смеси, содержащей ∼ 20% I, удается выделить до 90—96% I со степенью чистоты 88—93%. На ход разделения сильное влияние оказывает объем р-рителя за один проход и число проходов. Кол-во исходной смеси стеринов, т-ра, скорость и продолжительность прохода не имеют в разделении важного значения. Сложные эфиры I или карбаматы I, отличные от II, выделяются этим методом хуже. Омыление II происходит хорошо в р-ре КОН в водн. метоксиэтаноле или в смеси водн. р-ра NaOH, толуола и метоксиэтанола. Чистота I определялась ИК-методом, а строение I доказано окислением по Оппенауэру в стигмастадиенон, выход 79,7%, т. пл. 124—126°, $[\alpha]D$ +57° (хлф.), озонированием последнего в 3-кетобиснор-4-холенальдегид, выход 84,7%, т. пл. 160—167°, $[\alpha]D$ +83° (хлф.), и ИК-спектрами этих соединений. Получены следующие производные I (приведены: в-во, т. пл. в °С, $[\alpha]D$ в хлф. в °): ацетоацетат, 121—124 (из изопропилового эф.-CH_3OH), —45; нитробензоат, 206—207 (из этилацетата), —15; *м*-бромбензоат, 160—161,5 (из этилацетата), —19; 3,5-динитробензоат, 234—235 (из этилацетата), —21; α-нафтоат, 178—179 (из этилацетата), —29; циклогексилкапроат, 103—106 (из ацетона), —38; β-фенилпропионат, 126,5—127 (из ацетона-сп.), —37; карбамат, 225—229 (из этилацетата), —48; метилкарбамат, 205—210 (из этилацетата), —45; диэтилкарбамат, 146—148,5 (из ацетона), —34; *н*-бутилкарбамат, 139—141 (из ацетона-CH_3OH), —38; октадецилкарбамаг, 104—105 (из этилацетона), —27; фенилкарбамат, 194,5—196,5 (из циклогексана), —38; фенилтиокарбамат, 180—181,5 (из толуола), —26; *n*-нитрофенилкарбамат, 228—230 (из этилацетата), —34; *o*-толилкарбамат, 166—168,5 (из ацетона), —35; *n*-толилкарбамат, 194—196,5 (из технич. гептана), —36; *o*-бифенилкарбамат, 194—196 (из циклогексана), —18; дегидроабиетилкарбамат, 154—159 (из ацетона), +1; карбазолилформат, 213—215 (из этилацетата), —26; хлорформиат, 115—120 (из сухого ацетона), —38; а также и II, 213—217 (из циклогексана-CH_2Cl_2), —22. Г. Сегаль

50486. Стерины морских организмов. IV. 24-Дегидрохолестерин: выделение из моллюсков и синтез с помощью реакции Виттига. **Фейгерлунд, Айдлер** (Marine sterols. IV. 24.-dehydrocholesterol: isolation from a barnacle and synthesis by the Wittig reac-

tion. Fagerlund U. H. M., Idler D. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6473—6475 (англ.)

Экстракцией ацетоном моллюсков *Balanus glandula* с последующим хроматографированием на кремниевой к-те (КК) выделяют смесь стеринов, которую превращают в смесь азоиловых эфиров. Последнюю также хроматографируют на КК, применяя смесь технич. гептана с C_6H_6 (5,5 : 1), и получают три зоны. Из верхней зоны выделяют продукт (34,2% от смеси эфиров), который после омыления ацетилируют и обрабатывают малеиновым ангидридом для удаления провитамина D. Из остатка выделяют 24-дегидрохолестерин (I), т. пл. 117° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —38,7° (*c* 2,6, хлф.); ацетат I (II), т. пл. 101,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{24}D$ —39,22° (*c* 2,5, хлф.); бензоат **I**, т. пл. 129° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —15,4° (*c* 3,1, хлф.). Гидрирование II над Pt в лед. CH_3COOH приводит к ацетату холестанола, т. пл. 111° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +13,6° (*c* 3,4, хлф.), омыленному в холестанол (III), т. пл. 141° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +23,6° (*c* 2,7, хлф.). Из нижней зоны (59,8%) выделяют III, бензоат, т. пл. 145° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —14,2° (*c* 3,1 хлф.). Расположение обоих двойных связей в I показано с помощью р-ции Либермана — Буркхарда и озонированием. Строение I также подтверждено синтезом с помощью р-ции Виттига. 840 *мг* 3β-ацетокси-Δ^5-холенового альдегида, т. пл. 140—142°, обрабатывают (63°, 6 час.) в атмосфере N_2 эфирным р-ром реагента, приготовленного из изопропилтрифенилфосфониумбромида и C_4H_9Li. Продукт р-ции хроматографируют на КК и с помощью C_6H_6 вымывают 235 *мг* II. Показано, что 25-дегидрохолестерин, синтезированный ранее (см. сообщение III, РЖХим, 1958, 8106), на самом деле является смесью, состоящей на 60% из I и на 40% из 25-дегидрохолестерина. Г. С.

50487. **Стероиды. Часть XIV. Некоторые 3-фторстероиды.** Шоппи, Саммерс (Steroids. Part XIV. Some 3-fluoro-steroids. Shoppee C. W., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4813—4816 (англ.)

Действие HF на *i*-стероиды приводит к 3-фторстероидам. Обработка 1 *г* 3,5-циклохолестанола-6β (I) HF-к-той (20°, 4 часа) и хроматографирование на Al_2O_3 приводит к 760 *мг* 3β-фтор-Δ^5-холестена (II), т. пл. 94—96°, $[\alpha]D$ +41° (*c* 1,8), +39° (*c* 1,2), +40° (*c* 1,4). …холестерина (III), т. пл. 148° (из этилацетата). Обработкой 835 *мг* I р-ром HF в CH_3COOH, омыление метанольным KOH (0,5 часа) и хроматографирование на Al_2O_3 приводят к 823 *мг* III, т. пл. 146—148°. Действием HF-к-ты в CH_3COOH и эфире 6-0-метил-I также превращается в II. Аналогично 3,5- циклохолестанол-6α дает II и ацетат III. 3,5-циклохолестанон-6 (IV) при действии HF-к-ты в эфире с CH_3COOH дает в-во с т. пл. 136° (из ацетона), которое после восстановления $LiAlH_4$ и дегидратации с $POCl_3$ в пиридине (20°) переходит в II. Обработка IV HF-к-той в C_6H_6 (24 часа) и хроматографирование на Al_2O_3 приводит к **I**, т. пл. 94—96°, $[\alpha]D$ +41° (*c* 1,8), +39° (*c* 1,2), +40° (*c* 1,4). Гидрированием 200 *мг* II в этилацетате с $HClO_4$ на PtO_2 (5 мин.) и обработкой CrO_3 в CH_3COOH (60°, 0,5 часа) получают 196 *мг* 3-фторхолестана, т. пл. 80—82° (из ацетона), $[\alpha]D$ +23° (*c* 1,0). Омылением тозилата Δ^5-прегненол-3β-она-20 с помощью CH_3COOK в водн. ацетоне получен 3,5-циклопрегнанол-6β-он-20, т. пл. 181—182° (из ацетона), $[\alpha]D$ +124° (*c* 1,0), который (440 *мг*) с HF-к-той в C_6H_6 (20°, 4 часа) дает после хроматографирования 295 *мг* 3β-фтор-Δ^5-прегненона-20, т. пл. 170—172° (из ацетона), $[\alpha]D$ +114° (*c* 1,27), и Δ^5-прегненол-3β-он-20, т. пл. 192—194°. При обработке 734 *мг* 3,5-циклоандростанол-6β-она-17 HF-к-той в C_6H_6 (20°, 3 часа) и хроматографировании получают 506 *мг* 3β-фтор-Δ^5-андростенона-17 (V), т. пл. 154—155° (из ацетона), $[\alpha]D$ —19° (*c* 1,0), и 260 *мг* Δ^5-андростенол-3β-она-17, т. пл. 153°. Восстановлением **V** $LiAlH_4$ в эфире (36°, 15 мин.) получен 3β-фтор-Δ^5-андростенол-17β, т. пл. 160—162° (из ацетона), $[\alpha]D$ —60° (*c* 0,8). Часть XIII см. РЖХим, 1958, 43487. А. Камерницкий

50488. **7-кетостероиды. I. Стероидные $\Delta^{3,5}$-диенол-3-оны-7.** Маршалл, Рей, Лаос, Ригел (7-keto steroids. I. Steroidal 3-hydroxy-3,5-dien-7-ones. Marshall C. W., Ray Richard E., Laos Ivar, Riegel Byron), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6303—6308 (англ.)

Описан синтез $\Delta^{3,5}$-андростадиенол-3-диона-7,17 (I), $\Delta^{3,5}$-прегнандиенол-3-диона-7,20 (II), 17-ацетат $\Delta^{3,5}$-андростадиендиол-3,17β-она-7 (III), 21-ацетат $\Delta^{3,5}$-прегнадиендиол-3,21-диона-7,20 (IV), $\Delta^{3,5}$-прегнадиендиол-3, 21-диона-7,20 (V), 17-ацетат $\Delta^{3,5}$-прегнадиендиол-3,17α-диона-7,20 (VI), 17,21-диацетат $\Delta^{3,5}$-прегнадиентриол-3, 17α,21-диона-7,20 (VII) и $\Delta^{3,5}$- прегнадиентриол-3,17α, 21-диона-7,20 (VIII). Все соединения показали заметное антикортизонное действие. Окисление 20 *г* Δ^5-андростенол-3β-диона-7,17 (IX) с помощью $(C_3H_7O)_3Al$ и циклогексанона в толуоле приводит к 15 *г* **I**, т. пл. 215—216 и 227—228° (из CH_3OH или ацетона), $[\alpha]D$ —256° (*c* 0,82), 0° (*c* 0,72); $CHCl_3$). Аналогично из 2 *г* 7-кетопрегненолона (X) получают 1,2 *г* **II**, т. пл. 260—261° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —204° (*c* 1,09; пиридин). Обработка 20 *г* 3-этиленкеталя 17-ацетата тестостерона *трет*-бутилхроматом (60—65°, 18 час.) приводит к 18,5 *г* 3-этиленкеталя 17-ацетата Δ^5-адростенол-17β-диона-3,7 (XI), неочищенный, при хроматографировании 2 *г* которого на SiO_2 выделено 877 *мг* **XI**, т. пл. 260—261° (из ацетона), $[\alpha]D$ —72° (*c* 1,02). Нагреванием 16,5 *г* неочищ. **XI** с водн. CH_3COOH (100°, 25 мин.) получают 11 *г* **III**, т. пл. 245—246 и 268—271° (из этилацетата или CH_3OH), $[\alpha]D$ —269° (*c* 0,89). Аналогичное окисление 7,5 *г* 3-этиленкеталя ацетата дезоксикортикостерона дает 7,1 *г* неочищ. 3-этиленкеталя ацетата Δ^5-прегненол-21-триона-3,7,20 (XII), хроматографирование 2 *г* которого позволило выделить 800 *мг* чистого **XII**, т. пл. 252—254° (из ацетона), $[\alpha]D$ +11° (*c* 1,06). Омылением 5,1 *г* неочищ. **XII** получают 3,2 *г* **IV**, т. пл. 229—229,5° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ —182,5° (*c* 0,46), +29° (*c* 0,5; $CHCl_3$). Обработка 2,96 *г* **XII** KOH в диоксане и CH_3OH (7 мин., N_2) приводит к 2,66 *г* в-ва, которое после обработки $HClO_4$ в ацетоне (20°, 2 часа) дает 0,61 *г* **V**, т. пл. 226—228° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —131° (*c* 1,11). Кипячением 24 *г* 17α-ацетоксипрогестерона (XIII) с $(CH_2OH)_2$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (7 час.) получают 18,1 *г* 3-этиленкеталя **XIII** (**XIV**), т. пл. 239—241° (сольват из CH_3OH). Окисление 9,8 *г* **XIV** *трет*-бутилхроматом дает 8,6 *г* продукта, вторичное окисление которого приводит к 7 *г* 3-этиленкеталя 17-ацетата Δ^5-прегненол-17α-триона-3,7,20 (XV), т. пл. 242—243° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —89° (*c* 0,92). Омылением 1,4 *г* **XV** получают 0,78 *г* **VI**, т. пл. 225—227° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —174° (*c* 1,15%; в $CHCl_3$). Тем же путем из 31 *г* диацетата в-ва «S» Рейштейна (XVI) получают 15,8 *г* 3-этиленкеталя **XVI**, т. пл. 115—128 и 164—166° (из CH_3OH или CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —34° (*c* 1,2; $CHCl_3$), 9,6 *г* которого окисляют в 9,2 *г* неочищ. 3-этиленкеталя 17,21-диацетата Δ^5-прегнендиол-17α,21-триона-3,7,20 (XVII). Хроматографированием 4,6 *г* **XVII** выделено 1,4 *г* чистого **XVII**, т. пл. 142—144 и 157—159° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —76° (*c* 0,79). Омылением 4,6 *г* неочищ. **XVII** получают 2,8 *г* **VII**, т. пл. 251—252° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —258° (*c* 0,5), —46° (*c* 1,01; $CHCl_3$). Обработка 0,5 *г* **VII** KOH в водн. диоксане (25°, 9 мин.) приводит к 0,24 *г* **VIII**, т. пл. ~ 310°. Все $[\alpha]D$ определены при 24—26° и, кроме отмеченных, в диоксане. Двойные т-ры плавления относятся к диморфным формам. Для всех полученных соединений приведены ИК- и УФ-спектральные характеристики. А. Камерницкий

50489. О стероидах XIII. Получение и доказательство конфигурации обоих стереоизомерных 3β-окси-16-ацетильных производных андростана. Файкош, Шорм (On steroids. XXIII. Synthesis and configuration of the two steroisomeric, 16-acetylandrostan-3β-ols. Fajkoš J., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 1013—1022 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 26972.

50490. Стероиды, окисленные в положении 11. XVIII. Перегруппировка Вагнера — Меервейна для некоторых 17α-оксистероидов. Херцог, Джойнер, Джейнтлс, Хьюз, Оливето, Хершберг, Бартон (11-oxygenated steroids. XVIII. Wagner — Meerwein rearrangement of some 17α-hydroxysteroids. Herzog Hershel L., Joyner Carver C., Gentles Margaret Jevnik, Hughes Maryann Tully, Oliveto Eugene P., Hershberg E. B., Barton D. H. R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1413—1417 (англ.)

Ацетилирование 17α-гидроксила в 3,20-диацетате прегнантетрола-3α,11β,17α,20β-(**I**, тетрол) привело к тетраацетату I (II) и триацетату 18-нор-17β-метил-Δ^{12}-17-изопрегнентриола-3α,11β,20β (**III**, триол). Строение триацетата III доказано омылением, гидрированием и окислением в 18-нор-17β-метил-17-изопрегнандиол-3,20 (**IV**). Аналогично 3,20-диацетат Δ^5-прегнентриола-3β, 17α,20β (**V**) перегруппировывается в диацетат 18-нор-17β-метил-$\Delta^{5,12}$-17-изопрегнадиендиола-3β,20β (**VI**). В тех же условиях 3,20-диацетат прегнантриол-3α,17α,20β-она-11 (**VII**) дает 17-ацетат VII (**VIII**). Обсуждается возможный механизм р-ции. Обработка 2 *г* I с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20°, 12 час.) привела к 2,07 *г* 3,20-диацетата I (Ia), т. пл. 184—185° (из эф.-C_6H_{14}), [α]*D* +70°, который (400 *мг*) при кипячении с метанольным KOH (3 часа) дал 260 *мг* **I**, т. пл. 278—282°. 15,15 *г* **Ia** обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в CH_3COOH (25°, 12 час.) и продукт (14,63 *г*, т. пл. 109—122°) хроматографируют на флоризиле, получают 8,63 *г* триацетата III (IIIa), т. пл. 124—125° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +83°, и 1,62 *г* II, т. пл. 177—179° (из C_6H_{14}), [α]*D* +56°. Кипячением 400 *мг* **IIIa** с водно-метанольным $NaHCO_3$ (2 часа) получают 350 *мг* 11,20-диацетата **III**, т. пл. 85—88° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +59°. Кипячение 5 *г* **IIIa** с метанольным KOH (3 часа) приводит к 3,48 *г* **III**, т. пл. 158—160°, [α]*D* +14° (диоксан). При гидрировании 1,5 *г* III на PtO_2 в CH_3COOH и хроматографировании на флоризиле образуется 800 *мг* 18-нор-17β-метил-17-изопрегнандиола-3α,20β (**IX**), т. пл. 185—187° [α]*D* +1,3° (диоксан), диацетат, т. пл. 78—80° (из водн. ацетона), [α]*D* +26° (диоксан). Окисление 340 *мг* **IX** N-бромацетамидом в водн. ацетоне (20°, 3 часа) дает 250 *мг* **IV**, т. пл. 82—83° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —4,3° (диоксан). Кипячением 85 *мг* **II** с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (12 час.) получают 40 *мг* **I**. Обработка 10 *г* 3-ацетата 17α-оксипрегненолона $NaBH_4$ в водн. CH_3OH (20°, 12 час.) и кипячение с водой (3 часа) приводят к 7 *г* Δ^5-прегнентриола-3β,17α,20β, т. пл. 220—223° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —108°; **V**, т. пл. 155—157° (из CH_2Cl_2-C_6H_{14}), [α]*D* —33°. При действии $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ на 0,84 *г* **V** в CH_3COOH (20°, 12 час.) и хроматографировании на флоризиле получают 0,26 *г* **VI**, т. пл. 131—132° (из водн. ацетона), [α]*D* —64°. Кипячением 0,40 *г* **VI** с метанольным KOH (3 часа) получают 0,27 *г* 18-нор-17β-метил-$\Delta^{5,12}$-17-изопрегнадиендиола-3β,20β, т. пл. 139—140° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —213°. Обработка 1 *г* прегнандиол-3α,17α-диона-11,20 $NaBH_4$ в водн. *трет*-C_4H_9OH приводит к прегнантриол-3α,17α,20β-ону-11 (**X**), т. пл. 219—222°. При действии на 0,15 *г* **VII** $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в CH_3COOH (20°, 12 час.) получают 0,8 *г* **VIII**, т. пл. 99—105° (разл. из эф.-C_6H_{14}), [α]*D* +50° (диоксан), который (0,4 *г*) при кипячении с метанольным KOH (3 часа) дает 0,14 *г* **X**. Все [α]*D* определены при 25° и, кроме отмеченных, в $CHCl_3$. Для всех полученных в-в приведены ИК-спектральные характеристики. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 48090.

А. Камерницкий

50491. Микробиологическое гидроксилирование Δ′-кортикостероидов. Теста (Ossidrilazione microbiologica dei Δ′-corticosteroidi. Testa Emilio), Ann. chimica, 1957, 47, № 10, 1132—1141 (итал.)

Описано получение Δ′-кортикостероидов путем введения двойной связи в положение 1,2 с последующим микробиологич. гидроксилированием. К 27 *г* 21-ацетата Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 в 1350 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$ и 13,5 *мл* CH_3COOH при 95° прибавляют сразу 19,5 *г* SeO_2, нагревают 4 часа при 95—100°, вновь добавляют 19,5 *г* SeO_2 и нагревают при 95—100° еще 4 часа, фильтруют, р-р упаривают, остаток растворяют в $CHCl_3$ и после промывания 15%-ным $(NH_4)_2S$, HCl (к-та) и водой вновь упаривают, полученное масло растворяют в 240 *мл* C_6H_5Cl и 60 *мл* CH_3COOH, добавляют 9 *г* CrO_3 в 9 *мл* воды, перемешивают 2 часа при ~ 20°, р-р промывают водой и упаривают досуха, осадок растворяют в ацетоне и гексаном высаживают 21-ацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-диона-3,20 (I), выход 52%, т. пл. 230—235° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +91,8° (диоксан). К 9 *г* I в 225 *мл* CH_3OH при 16° прибавляют 23 *мл* 0,1 н. NaOH, перемешивают 20 мин., подкисляют разб. CH_3COOH и $CHCl_3$ извлекают 5,4 *г* $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-диона-3,20 (**II**), т. пл. 235—237° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +87,70° (сп.). При последовательной обработке SeO_2 и CrO_3, как описано выше, 5 *г* 21-ацетата Δ^4-прегнентриол-14α,17α,21-диона-3,20 дают 1,5 *г* 21-ацетата $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-14α,17α,21-диона-3,20 (**III**), т. пл. 235—236° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +128° (*c* 0,5; CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 243 *mμ* (*E* 400). При щел. омылении III образует $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-14α,17α,21-дион-3,20 (**IV**). К 350 *г* культуральной жидкости, приготовленной выращиванием микробов L 952 в р-ре глюкозы 3%, пептона 1% и аутолизата пивных дрожжей 1%, в 4 *л* воды добавляют 2 *г* **II** в 50 *мл* CH_3OH, выдерживают 25 час. при 28° (пропускание воздуха), $CHCl_3$ извлекают 275 *мг* $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11α,17α,21-диона-3,20, т. пл. 222—223° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +76° (*c* 0,3; CH_3OH), 21-ацетат [получен посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине], т. пл. 221—222° (из ацетона). При гидроксилировании **II** с помощью микробов L 1465, выращенных в р-ре сахарозы 2% и аутолизате пивных дрожжей 1%, получают смесь **IV** и $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (преднизолона), разделенную посредством противоточного распределения ($CHCl_3$, CH_3OH, лигроин, вода) или дробной кристаллизацией ацетатов из этилацетата. Приведены потенциалы полуволны **I, II, III**.

С. Завьялов

50492. Стереохимия боковой цепи стероидных сапогенинов. Конфигурация нормальных и изосапогенинов при $C_{(22)}$. Каллоу, Масси-Бересфорд (The stereochemistry of the side-chain of the steroidal sapogenins: configuration of $C_{(22)}$ of normal and isosapogenins. Callow R. K., Massy-Beresford P. N., Miss), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4482—4488 (англ.)

Описан синтез ацетатов 3β-окси-5α-25L-спиростанона-23 (I спирт) и его 25D-изомера (II спирт) из ацетатов неотигогенина (III) и тигогенина (IIIa) (25D означает, что $C_{(27)}$ располагается справа, если в Фишеровской проекционной ф-ле расположить $C_{(24)}$ на-

верху и $C_{(26)}$ внизу. 25 L означает, что в аналогичной проекционной ф-ле $C_{(27)}$ находится слева). Как I, так и II, через соответствующие 24-бромпроизводные превращены в диацетат Δ^{24}-5α-спиростендиол-3β,24-она-23 (IV), чем доказано, что нормальные и *изо*-сапогенины отличаются друг от друга только конфигурацией при $C_{(25)}$. Из этих данных следует, что CH_3-группа в кольце ориентирована аксиально в случае нормальных и экваториально в случае *изо*-сапогенинов. 10 *г* III окисляют CrO_3 в CH_3COOH при 60°, нейтр. продукт р-ции (1,6 *г*) кипятят 2 часа с реактивом Т Жирара (3 *г*) в 67,5 *мл* спирта и 7,5 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют $(CH_2OH)_2$ (67,5 *мл*), спирт отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют C_6H_6, экстракт промывают $(CH_2OH)_2$ (гликольная фракция), из бензольного слоя выделяют 0,68 *г* неизмененного III. Гликольную фракцию разбавляют водой, добавляют 50 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 3 часа при 100° и отфильтровывают ацетат I (V), выход 8,8%, т. пл. 231—234° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —49°; семикарбазон, т. пл. 232—240° (разл.; из этилацетата). Гидролизом V (кипячение с 5%-ным спирт. р-ром KOH) получают I, т. пл. 244—247° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ —56° (*c* 0,78). Из кислых продуктов окисления III выделяют неотигогениновую к-ту (VI), т. пл. 211—216° (из CH_3OH), переходящую при кипячении (2 часа) с 3%-ным спирт. р-ром NaOH в ангидронеотигогениновую к-ту (VII), т. пл. 238—240° (из хлф.-эф.), +137° (*c* 0,56%). 10 *г* IIIa окисляют (как III, но при 70—90°) до ацетата II (VIII), выход 247 *мг*, т. пл. 233—235° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —53°; семикарбазон, т. пл. 212—215° (из этилацетата). Гидролизом VIII получают II, т. пл. 232—234° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —43°. 200 *мг* V восстанавливают по Кижнеру (195°, 2 часа) до неотигогенина, выход 98%. Аналогично 206 *мг* I превращают в тигогенин (IX), выход 95%. К р-ру 894 *мг* V в 20 *мл* $CHCl_3$ и 40 *мл* лед. CH_3COOH, содержащем 3 капли конц. HBr, добавляют (35°, 20 мин.) 17,5 *мл* 1%-ного р-ра Br в лед. CH_3COOH, перемешивают 1 час при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир (2:3) вымывают ацетат 24-бром-23-кетонеотигогенина (X), выход 49%, т. пл. 190—194° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]D$ —76°. В тех же условиях 820 *мг* VIII дают ацетат 24-бром-23-кетотигогенина (XI), выход 32%, т. пл. 211—216° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —60°. Кипячением X или XI с Zr-пылью в спирте (3 часа) регенерируют соответственно V или VIII. Р-р 286 *мг* X и 3 *г* KOH в 15 *мл* воды и 115 *мл* спирта перемешивают 3 часа при 20°, вводят CO_2 до pH 8, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$ Δ^{24}-5α-спиростендиол-3β,24-он-23 (XII), выход 63%, т. пл. 263—273° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —88° (*c* 0,44). В тех же условиях из 411 *мг* XI получают XII с выходом 78% наряду с 130 *мг* неидентифицированного кислого продукта. Ацетилирование XII [C_5H_5N, $(CH_3CO)_2O$ (1:1)] приводит к IV, т. пл. 222—226° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —95°. 100 *мг* V или VIII восстанавливают $NaBH_4$ (20 *мг*) в водн. CH_3OH (кипячение 15 мин.) до 3-ацетата, 5α,25α-спиростандиола-3β,23 (XIII), т. пл. 188—204° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ —80°, или его 25D-изомера (XIV), т. пл. 203—213° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ —59°. Гидролизом XIII и XIV (5%-ный спирт. KOH) получают соответствующие диолы, т. пл. 218—230° (из ацетона-петр. эф.) и т. пл. 222—226° (из ацетона-петр. эф.). 240 *мг* X кипятят 2 часа с 20 *мл* коллидина, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петер. эфир (1:2) вымывают неизмененный X, а смесью C_6H_6-петр. эфир (1:1) — 3β-ацетокси-5α-спиростен-24-он-23 (XV), выход 58 *мг* (неочищ.), т. пл. 237—240° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —84°. Аналогично из 204 *мг* XI получают 5 *мг* XV. Приведены данные об УФ- и ИК-спектрах I, II, IV, VI—VIII, X—XV. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ (*c* 1,0). Л. Бергельсон

50493. **О строении нимбина. Митра** (On the constitution of nimbin. Mitra Chittaranijan), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, B477—B478 (англ.)

Предложена структурная ф-ла нимбина $C_{28}H_{38}O_8$ (I) (РЖХим, 1957, 48095). Осторожным озонолизом I получен кристаллич. продукт $C_{28}H_{38}O_{10}$ (II), т. пл. 268—272°. При действии на I $NaBH_4$, по-видимому, восстанавливаются как HCO-, так и CH_3OCO-группы, и образуются 2 кристаллич. изомера с т. пл. 212—214 и 320—324°. Действием (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ на дезацетил-I получен аморфный продукт, по-видимому, кетон (III). Приведены данные УФ-спектров I, II и III.

А. Краевский

50494. **О дигитанолгликозидах. II. К познанию дигипронина и пурпнина. Чеше, Липп, Гриммер** (Über Digitanol-Glykoside II. Zur Kenntnis des Digipronins und Purpnins. Tschesche Rudolf, Lipp Gerhard, Grimmer Gernot), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1—3, 160—165 (нем.)

Из *Digitalis lanata* и *Digitalis purpurea* выделен дигитанолгликозид дигипронин (I), не действующий на сердце. I содержится в сухих листьях растений в кол-ве 0,0001%. Маточные р-ры после выделения основных гликозидов из 1000 *кг* сухих листьев *D. lanata* упаривают в вакууме и остаток (600 *г*) подвергают двукратному распределению в системах бутилацетат-CH_3OH-вода и бутилацетат-ацетон-вода. Остаток от упаривания тяжелой фазы (125 *г*) хроматографируют на 2,5 *кг* Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1:1) вымывают 150 *мг* ланафолеина (II), $CHCl_3$ 2425 *мг* дигифолеина (III). Из последующих $CHCl_3$-вытяжек получают 6,2 *г* остатка, который растворяют в 150 *мл* $C_5H_{11}OH$ и извлекают 6 × 200 *мл* воды. Остаток из водн. фазы (3,3 *г*) разделяют хроматографированием на 400 *г* порошка целлюлозы в системе $C_5H_{11}OH$-вода (неподвижная — легкая фаза, подвижная — тяжелая фаза), причем выделяют 100 *мг* I, $C_{28}H_{40}O_9$, т. пл. 236—241° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D$ —73,4 ±3° (C_5H_5N), R_f в системе $C_8H_{17}OH$-$C_5H_{11}OH$-вода-формамид 0,90—0,92, в системе $C_5H_{11}OH$-вода 0,54—0,57. При аналогичном разделении 20 *г* суммы действующих начал *D. purpurea* получают 200 *мг* III, 130 *мг* I, много строспезида (IV) и дигипурпурина (V). I содержит 2 карбонильных группы (даются ИК- и УФ-спектры). С хлоридом трифенилтетразолия на бумаге I дает р-цию такую же, как и другие дигитанолгликозиды. Р-ция с 2,4-динитробензойной к-той по Кедде и проба Легаля малоотчетливы, с $SbCl_3$ на бумаге I дает бледно-желтое пятно. Р-ция по Келлеру — Килиани отрицательная. С тетранитрометаном дает желтое окрашивание. Смесь 50 *мг* I с 60 *мл* CH_3OH и 6 *мл* 2 н. HCl (к-та) кипятят 70 мин., упаривают, кипятят 20 мин. с 12 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$ генин. Упариванием водн. фазы в вакууме и двукратной экстракции ацетоном для отделения от солей получают 3,5 *мг* сиропообразной дигиталозы (VI), $[\alpha]^{25}D$ +81 ±8° ($CHCl_3$). VI идентифицирована сравнением с VI из IV по R_f в смесях этилацетат-пиридин-вода (2:1:2) = 0,57, в *н*-бутаноле-пиридине-воде (3:1:3) = 0,47, в *н*-бутаноле-*трет*-бутаноле-воде (1:1:1) = 0,38 и по окрашиванию с кислым фталатом анилина и хлоргидратом анизидина. Из р-ра в $CHCl_3$ выделяют 30 *мг* генина $C_{21}H_{28}O_5$, т. пл. 237—242° (из ацетона с эф.), $[\alpha]D$

—122 ± 10° в пиридине, R_f в октаноле-пентаноле-воде-формамиде (6 : 2 : 1 : 4) = 0,39—0,42, в пентаноле-воде 0,2—0,26, при гидролизе изменяется. УФ- и ИК-спектры указывают на раскрытие циклополуацетальной группировки. В I отсутствует Δ^5-двойная связь; кольца *A* и *B* находятся в *цис*-конфигурации, на что указывает и легкая восстанавливаемость $C_{(19)}$-альдегидной группы. При обработке V 0,1 н. HCl (к-та) при 20° при многочасовом стоянии с разб. р-ром NH_3 или с формамидом и даже при кратковременном кипячении с водой образуется пурпинин (VII). R_f VII в толуоле-бутаноле (1 : 1) 0,3 (для V R_f 0,51) в октаноле-пентаноле-воде формамиде 6 : 2 : 1 : 4 = 0,59—0,46. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 74544. Г. Кадатский

50495. Развитие химии алкалоидов за последние десять лет. Лю Чжу-цзин, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 20, 609—623 (кит.)

Обзор. Библ. 194 назв. Л. А.

50496. Об УФ-поглощении третичных виниламинов. Чеше, Снацке (Zur UV-Absorption tertiärer Vinylamine. Tschesche Rudolf, Snatzke Günther), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 579—585 (нем.)

$\lambda_{макс}$ полосы аминогруппы в УФ-спектре поглощения алкалоида триметилконкурхина, имеющего двойную связь в α,β-положении к третичному атому азота (см. РЖХим, 1956, 28203) в противоположность правилу Леонарда и Лока не смещена в сторону больших длин по сравнению с положением этой полосы в УФ-спектрах насыщ. третичных аминов (около 213 *мμ* в эфире). Это связано с некопланарностью атомов при двойной связи и атома азота, что подтверждается отсутствием такого смещения также у стрихнина (I), неострихнина (II R + R′ = > CH_2) и метоксиметилдигидрострихнина (III R = CH_2OCH_3, R′ = CH_3). Однако в УФ-спектрах α- и β-диплоспартиринов (IV) и N,N′-диметил-3-пиперидил-2,3-дегидропиперидина (V), где циклы, содержащие азот и двойную связь, плоские, $\lambda_{макс}$ полосы третичного амина также не смещены; это связывается с наличием второго атома азота в γ-положении. Для проверки этого предположения измерены УФ-спектры 1,3-*бис*-(диметиламино)-пропена 2(VI), 1-метил-4-пирролидил-1-Δ^3-пиперидина (VII) и 3-пирролидил-1-тропена-2(VIII). Во всех трех соединениях присутствуют полосы 211—215 *мμ* третичного амина и 230—238 енаминной группировки, следовательно аномальные спектральные свойства IV и V требуют другого объяснения. 12,1 *г* N-метил-γ-пиперидона и 37 *мл* пирролидина (IX) в 200—450 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа. После отгонки C_6H_6 и IX в токе азота при 13 *мм* получен VII, вязкое масло, выход 91%, т. кип. 76—77°/0,01 *мм*, т. пл. 9—12° $n^{21}D$ 1,5135. Таким же образом из 12,6 *г* тропанона и 30 *мл* IX в 200 *мл* C_6H_6 получен VIII, т. кип. 96—97°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5338. Гидрированием р-ра VII в циклогексане над PtO_2 получен 1-метил-4-пирролидил-1-пиперидин, вязкое масло, т. кип. 109°/12 *мм*, хлоргидрат т. пл. 330—335° [разл.; запаянный капилляр (ЗК)]. Аналогично, из VIII получают 3-пирролидил-1-тропан, вязкое масло, т. кип. 141°/14 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 313—316° (разл.; ЗК). Н. Спасокукоцкий

50497. Исследования в области биосинтеза. Часть IX. Структура сферофизина. Берч, Петтит, Скофилд (Studies in relation to biosynthesis. Part IX. The structure of spherophysine. Birch A. J., Pettit D. G., Schofield R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 410—411 (англ.)

Изучалось строение алкалоида сферофизина (I). Ранее (Рубинштейн, Меньшиков, Ж. общ. химии, 1944, **14**, 161) было показано, что при гидролизе дигидро-I получается мочевина (II) и $(CH_3)_2CH(CH_2)_2NH(CH_2)_4$-$NH_2$. Гидролиз I приводит к II и ненасыщ. амину (III), при окислении которого был получен $(CH_3)_2CH$-COCHO (IV). I и продукт его гидролиза устойчивы к к-те. При окислении $(CH_3)_2C{=}CCH_2NH(CH_2)_4NH_2$ (V) также был получен IV. Исходя из этого, предложенная ранее ф-ла I (ссылку см. выше) изменена на $(CH_3)_2C{=}CHCH_2NH(CH_2)_4NHC({=}NH)NH_2$. V был получен из смеси 5,9 *г* изопентен-2-илбромида и 3,5 *г* тетраметилендиамина в 40 *мл* CH_3OH (12 час., 20°, 2 часа кипения), выход 0,42 *г*, т. кип. 117—120°/13 *мм*; пикрат, т. пл. 174—178° (из сп.); дихлоргидрат, т. пл. 254—256° (из сп.). III, по-видимому, идентичен V. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 74575. Я. Нехлин

50498. Алкалоиды *Voacanga*: строение воакорина. Жано, Першерон, Шеньо, Гутарель (Alcaloïdes des *Voacanga*: structure de la voacorine. Janot Maurice-Marie, Percheron François, Chaigneau Marcel, Goutarel Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 14, 1955—1957 (франц.)

Из коры молодых побегов *V. bracteata* Stapf. выделен воакорин $C_{45}H_{54}O_7N_4$ (I) (не исключено также $C_{46}H_{56}O_7N_4$), выделенный ранее из *V. africana* Stapf. Кору экстрагируют спиртом при 70°, отгоняют спирт, остаток обрабатывают этилацетатом (ЭА) Водн. фазу при pH 9 экстрагируют ЭА, разб. CH_3COOH, подщелачивают и снова экстрагируют ЭА. I очищают хроматографией на Al_2O_3. Выход 4,6 *г* на 1 *кг* коры, т. пл. 273° (раз.; из CH_3OH, эф., ацетона), [α]*D* —42° ($CHCl_3$). При пиролизе I получается $(CH_3)_3N$. При омылении I дает дикалиевую соль $C_{43}H_{48}O_7N_4K_2$. При щел. плавлении I образуется 3-метил-5-этилпиридин; пикрат т. пл. 193°. Изучены УФ- и ИК-спектры I. На основании полученных данных показано, что I содержит группировку $CH_3OOC{-}CC{-}N(CH_3){-}CCCC{-}COOCH_3$, еще одну OCH_3-группу и еще один третичный атом N. УФ-спектр близок к спектру производных 5-метоксииндола. О. Уткина

50499. Конфигурация азотсодержащих веществ. III. О конфигурации седамина. Лукеш, Блага, Коварж (Konfigurace dusíkatých látek. III. O konfiguraci sedaminu. Lukeš Rudolf, Bláha Karel, Kovář Jan), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 927—936 (чешск.); Collect. czechosl. chem commun., 1958, **23**, № 2, 306—316 (нем. рез. русск.)

Стереоизомеры 2-(β-фенил-β-оксиэтил)-пиперидина *нор*-седамин (I) и *нор-алло*-седамин (II) образуют с HCOH стереоизомерные 3,4-тетраметилен-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (III) и *алло*-3,4-тетраметилен-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (IV). Подобным же образом I с *n*-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (V) дает ~80% 2-*n*-нитрофенил-3,4-тетраметилен-6- фенилтетрагидро-1,3-оксазина (VI). Из II и V при таких же условиях образуется только ~ 20% стереоизомерного *алло*-2-*n*-нитрофенил-3,4-тетраметилен-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазина (VII). Смесь I и II (1 : 1 моля) с 1 молем V дает только VI. Соединение VII~ в 60 раз легче гидролизуется, чем VI. С пипероналем (VIII) только I дает соответствующее тетрагидрооксазиновое производное, II вообще не реагирует с VIII. Более устойчивыми являются таким образом производные, произведенные от I. На основании конформационного анализа I имеет конфигурацию *эритро*, II *трео*. Так как при метили-

[мети]ровании I CH_2O с HCOOH образуется седамин (IX), а при метилировании II *алло*-седамин (X), то IX является *эритро*- а X *трео*-1-метил-2-(β фенил-β-окси-этил)-пиперидином. Описанные р-ции тетрагидрооксазиновых производных дают возможность в общем определять конфигурацию соответствующих β-аминоспиртов. При восстановлении 2-фенацилпиперидина (XI) $LiAlH_4$ образуются I и II в отношении 1:4. При восстановлении хлоргидрата XI с Pt из PtO_2 в CH_3OH при 20° получены I, выход 30%; II, выход 25%. При метилировании смеси I и II 37%-ным HCOH и 95%-ной HCOOH (12 час. 110°) образуется 75% смесь IX и X. При восстановлении $LiAlH_4$ XI после метилирования смеси I и II с общим выходом 42% получают смесь IX и X в отношении 1;5,5. I, т. пл. 98—99° (из бзл.-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 158—159° (из ацетона-CH_3OH); рейнекат, т. пл. 143—144°. II, т. пл. 112—113° (из бзл.-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 153—154° (из ацетона); рейнекат, т. пл. 140—142°. Из I, 37%-ной водн. HCOH и 95%-ной HCOOH (12 час., 110°) получают IX, выход 75%, т. пл. 89—90° (из петр. эф.). Аналогично из II образуется X, выход 82%, т. пл. 67—68°. 0,3 *г* II в 4 *мл* лед. CH_3COOH, 85 *мг* CrO_3 в 3 *мл* CH_3COOH и 0,5 *мл* воды при 50—60° ∼50 мин. получен XI, выход 34%, т. кип. 165°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 161—162°; бромгидрат, т. пл. 182—182,5° (из ацетона-CH_3OH). Из 0,5 *г* I и 0,375 *г* V в C_6H_6 (3 часа с азеотропной отгонкой воды) получен VI, выход 85%, т. пл. 118—119° (из эф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 208—209° (из водн. ацетона); хлоргидрат, т. пл. 212—213° (из ацетона-CH_3OH). Из смеси 250 *мг* I и 250 *мг* II с 190 *мг* V получают 250 *мг* VI и 180 *мг* регенерированного II. 200 *мг* VI в 0,5 н. HCl через 48 час. при 20° выделяют 165 *мг* VI. При 100° за 1 час VI гидролизуется до I и V. Из II и V, как описано ранее, получают после хроматографии VII, выход 12,1%, т. пл. 125—126° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 177,5—178,5°. При 6-часовом кипячении II и V в хлорбензоле образуется 42,5% VII. VII гидролизуется 0,5 н. HCl при ∼ 20° за 3 часа на 90% до II и V. Из 0,25 *г* I, 0,15 *г* VIII в кипящем хлорбензоле с отгонкой через 3 часа получен 2-(3,4-метилендиоксифенил)-3,4-тетраметилен -6- фенилтетрагидро-1,3-оксазин, выход 0,205 *г*, т. пл. 117—118° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 209° (из ацетона-CH_3OH). В C_6H_6 р-ция не протекает. II не реагирует с VIII даже в хлорбензоле. При взаимодействии между I и водн. р-ром HCOH в присутствии K_2CO_3 (10 час. при ∼20°) образуется III, выход 90% т. кип. 175°/12 *мм*, т. кип. 165°/8 *мм*, т. пл. 39—40°; хлоргидрат, т. пл. 184—186° (из ацетона); пикрат, т. пл. 140° (из сп.). III практически не гидролизуется при кипячении с водно-спирт. р-ром HCl. При восстановлении III $LiAlH_4$ в эфире (1,5 часа кипения) образуется IX, выход 87%. При таком же взаимодействии из 0,5 *г* II и CH_2O получено 460 *мг* IV, т. кип. 160—165°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 155° (из воды). При медленной перегонке 130 *мг* IV с 10 *мл* спирта и 1 *мл* 1 н. HCl образуется наряду с CH_2O 95 *мг* II. При восстановлении IV $LiAlH_4$ в эфире образуется X, выход 66%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 51108. J. Plešek

50500. **Изучение алкалоидов *Uncaria*. XV. Строение ункарина. (12) Строение связи между оксиндолом и пиперидином. К о н д о, Н о д з о э. XVI. XVII. Строение ринкофиллина. (3) Близость ринкофиллина к ункарину. К о н д о, Н о д з о э. (4) Строение боковой цепи в ринкофиллине. Н о д з о э** (K o n d o H e i s a b u r o, N o z o y e T o c h i k a z u), Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1956, № 7, 7—11 (японск.), 44—48 (англ.); 12—15 (японск.), 49—52 (англ.); 1957, № 8, 10—11 (японск., 46—48 (англ.)

XV. Для алкалоида ункарина (I) предложено строение замещ. 3-(β-пиридилэтил)-оксиндола. Показано, что такое строение не противоречит образованию 3-(спироциклопропано)-оксиндола (II) при дегидрировании I с Pd, так как 1-метил-3-(β-диэтиламиноэтил)-оксиндол (III) при пиролизе дал 1-метил-3-(спироциклопропано)-оксиндол (IV), идентичный полученному метилированием II. Синтез III осуществлен, исходя из оксиндола (V) метилированием его $(CH_3)_2SO_4$ до 1-метилоксиндола (VI) и р-цией последнего с $Cl(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ (VII). Авторы считают, что алкалоиды ринкофиллин и митрафиллин имеют строение, сходное с I, отличаясь лишь заместителями в пиперидиновом кольце. К р-ру 5 *г* V в 200 *мл* 5%-ного NaOH прибавляют по каплям 7 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают 30 мин. и через ∼12 час. эфиром экстрагируют VI, выход 87%, т. пл. 87° (из сп.). 2,5 *г* VI, 0,8 *г* $NaNH_2$ и 11 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, добавляют по каплям при 30—50° 2,7 *г* VII, кипятят 4 часа, добавляют воду и из органич. слоя выделяют III, выход 65%, т. кип. 165—168°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 215° (из сп.); Йодметилат III (из 1,5 *г* III) нагревают при 180—200°/3 *мм*, отгоняется IV, выход 15%, т. пл. 86° (из петр. эф.). IV (35 *мг*) получен также взаимодействием 0,7 *г* II, р-ра C_2H_5ONa (из 0,11 *г* Na) и 2,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$. Приведена кривая УФ-спектра IV.

XVI. На основании сравнительного изучения спектров алкалоидов ринкофиллина (VIII) и I, 3-этилоксиндола (IX), 3-карбэтокси-5,6-дигидро-1,4-пирана (X) и этилового эфира β-этоксиметакриловой к-ты

VIIIа R = C (= $CHOCH_3$) $COOCH_3$,
R′ = C_2H_5; б R = C_2H_5,
R′ = C (= $CHOCH_3$) $COOCH_3$

(XI) (Соколовский, ЖРФХО, 1905, 37, 890) предложено строение пиперидиновой части VIII (VIIIа или VIIIб). По аналогии с иохимбиновыми алкалоидами VIIIа представляется более вероятным. Приведены кривые ИК-спектров I и VIII и УФ-спектров I, VIII — XI.

XVII. Строение пиперидиновой части VIII, предложенное ранее (см. сообщение XVI), подтверждено новыми фактами. Данные ИК-спектра и неизменяемость VIII при каталитич. гидрировании с Pd/C свидетельствуют об отсутствии в VIII винильной группы, а то, что VIII не присоединяет C_2H_5OH в кислой среде — об отсутствии дигидропиранового кольца. Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 41259. Л. Нейман

50501. **О новом лупиновом алкалоиде $C_{(14)}$. В е в ю р о в с к и й, Г а л и н о в с к и й, Б р а т е к** (Über ein neues *Lupinen*-Alkaloid mit vierzehn Kohlenstoffatomen. W e i w i o r o w s k i M., G a l i n o v s k y F., B r a t e k M. D.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 663—669 (нем.)

Из *Lupinus angustifolus* и *Lupinus perennis* выделен новый алкалоид $C_{14}H_{22}ON_2$ антигустифолин (I). Последний содержит лактамную группу, N—CH_3 и NH не обнаружены. I при каталитич. гидрировании образует дигидроангустифолин (II), а в условиях восстановления лактама — дигидродезоксиангустифолин (III). В продуктах окисления III CrO_3 обнаружена

CO, $C_9H_{15}N$ *A*

к-та $NH_2(CH_2)_3COOH$, отсутствующая в продуктах окисления I, II. Сделан вывод о присутствии в I трициклич. кольцевой системы и предложена частичная ф-ла (*A*). Выход I 5% (от общего кол-ва смеси алкалоидов), т. пл. 79—80° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ −1,66° (*c* 9,64; $CHCl_3$), $[\alpha]^{20}D$ −7,5° (*c* 10, сп.); хлоргидрат,

т. пл. 134—135° (разл.; из CH_3COCH_3); пикрат, т. пл. 186° (из сп.). 0,2 *г* I в 8 *мл* CH_3COOH гидрируют с Pt из PtO_2, получают II, т. кип. 130—140°/0,02 *мм*, т. пл. 82—83° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +36,84° (*c* 3,80; сп.). 0,2 *г* I в 8 *мл* 1 н. HCl гидрируют с Pt из PtO_2, получают III, т. кип. 89—90°/0,02 *мм*; дипикрат, т. пл. 207° (разл.; из сп.); хлорплатинат, т. пл. 208—210° (из сп.). Исследовано поведение I—III, спартеина, α-изоспартеина при хроматографировании на бумаге и приведена таблица значений R_f в системах растворителей.

Г. Воробьева

50502. Алкалоид судорожного действия из *Dioscorea dumetorum*. Беван, Херст (A convulsant alkaloid of *Dioscorea dumetorum*. Bevan C. W. L., Hirst J.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 103 (англ.)

Из клубней западноафриканского растения *Dioscorea dumetorum* Pax экстракцией $C_2H_5OH + CH_3COOH$ выделен новый алкалоид $C_{13}H_{21}O_2N$ (I), $[\alpha]^{18}D$ −42,2° (*c* 3,4; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 209°; йодметилат, т. пл. 258°; пикрат, т. пл. 189°. Установлено наличие в I δ-лактонного кольца и 1 NCH_3-группы и отсутствие двойных связей. Возможно, I представляет собой стереоизомер дигидродиоскорина. I обладает сходным с диоскорином, но более слабым фармакологич. действием.

Л. Нейман

50503. Исследование алкалоидов четырех видов *Ungernia*. Юнусов С. Ю., Абдуазимов Х. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3357—3361

Из луковиц *Ungernia Severtzovii* (Rgl.) B. Fedsch выделены тацеттин (I), ликорин (II) и новые алкалоиды — унгерин (III) и унгеридин (IV). Из луковиц *U. tadshicorum* Vved. получены II и IV; из *U. victoris* Vved.— галантамин и II; луковицы *U. ferganica* Vved. содержат I и II. Приведено процентное содержание алкалоидов в различных вегетативных частях исследованных растений. III, $C_{17}H_{18}O_2(>N-)(CH_2O_2)(OCH_3)(=)$, т. пл. 135—136° (из 70%-ного сп.). $[\alpha]^{30}D$ +116,95° (*c* 1,27; $CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 270—271° (разл.; из 70%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ +130,73° (*c* 1,18; вода); бромгидрат, т. пл. 287—288° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ +102,53° (*c* 1,5; вода); нитрат, т. пл. 260° (разл.); йодметилат, т. пл. 265—266° (из 80%-ного сп.), $[\alpha]^{32,5}D$ + 103,83° (*c* 1; вода). При восстановлении III с Pt из PtO_2 в 10%-ной CH_3COOH получен дигидро-III, т. пл. 138—139° (из эф.), $[\alpha]^{21}D$ −29,26° (*c* 1,2; CH_3OH). IV, $C_{18}H_{19}(>N-)(CH_2O_2)(OCH_3)(OH)(=)$, т. пл. 200—201° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +153° (*c* 1; $CHCl_3$); пикрат, т. пл. 190—191°; йодметилат, т. пл. 179—180°. IV восстановлен с Pt из PtO_2 в 60%-ной CH_3COOH до дигидро-IV, т. пл. 164—165° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. 168—169°; пикрат, т. пл. 203—204°.

Н. Корецкая

50504. Изомеризация кодеина в дигидрокодеинон. Желязков, Петкова (Върху изомеризацията на кодеина до дихидрокодеинон. Желязков Л., Петкова Е.), Фармация (Бълг.), 1957, 7, № 4, 11—13 (болг.; рез. русск.)

Кодеин при 24-часовом кипячении в толуоле в присутствии скелетного Ni изомеризуется с 30%-ным выходом в дигидрокодеинон, т. пл. 193—195° (из сп.). Применение при р-ции циклогексанона в качестве акцептора водорода (Findlai St. P., Small L. F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3247—3249) не является обязательным.

Д. Витковский

50505. Новые исследования аналгетиков типа петидина. Беккетт, Кейси (Recent advances in pethidine-type analgesics. Beckett A. H., Casy A. F.), Bull. Narcotics, 1957, 9, № 4, 37—54 (англ.)

Обзор. Библ. 74 назв.

Л. А.

50506. Об алкалоидах *Salsola Richteri*. VI. Строение сальсамина. Проскурнина Н. Ф., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 256—258

Уточнены ф-ла ($C_{26}H_{36}O_4N_2$) и т-ра плавления (165—167°) сальсамина (I), ранее выделенного из маточных р-ров суммы алкалоидов *Salsola Richteri* (см. сообщение V, РЖХим, 1956, 58184); хлоргидрат I, т. пл. 242—247°. Из маточного р-ра после выделения I получен хлоргидрат, т. пл. 196—198°, в-ва $C_{26}H_{36}O_4N_2$ (II), т. пл. 96—98°, $[\alpha]D$ +37,5° (*c* 2,0; сп.). После окисления I и II $KMnO_4$ в ацетоне получен лактам $C_{24}H_{28}O_6N_2$, т. пл. 212—214° (из сп.). После нагревания *dl*-сальсолина с дихлорэтаном при 52—53° 8 час. в присутствии $NaHCO_3$ получен I, при нагревании *l*-сальсолина с дихлорэтаном в тех же условиях получен II. Этим установлено, что I и II образуются в процессе извлечения алкалоидов из растения дихлорэтаном в результате взаимодействия с последним. Установлено, что оба основания, I и II, являются стереоизомерами, и им следует приписать строение 1,2-(*бис*-(1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинил-2)-этана.

Т. Платонова

50507. Превращение атидина в дигидроатизин и дигидроаяконин. Пеллетьер (Conversion of atidine to dihydroatisine and dihydroajaconine. Pelletier S. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 52, 1670—1671 (англ.)

Предложена структурная ф-ла для алкалоида атидина (I) (РЖХим, 1957, 71760) на основании превращения его в дигидроатизин при восстановлении по методу Хуан-Минлона. Дигидроатидин, полученный восстановлением I $NaBH_4$, является смесью в-в, из которой после ацетилирования выделен хроматографированием на Al_2O_3 триацетат, дигидроаяконина, т. пл. 133,5—135,5°, $[\alpha]^{27}D$ −88° (сп.). Последний при омылении K_2CO_3 в CH_3OH дает гидрат дигидроаяконина. Таким образом аяконин является оксиатизином.

Е. Цветков

50508. Изучение алкалоидов *Stemona*. XIX. О новых алкалоидах из корней *Stemona tuberosa* Loureiro изотуберостемонине и гипотуберостемонине. Кондо, Сатоми, Канэко (Studies on *Stemona* alkaloids. XIX. On the new alkaloids of the root of *Stemona tuberosa*, Loureiro, isotuberostemonine and hypotuberostemonine. Kondo Heisaburo, Satomi Masakichi, Kaneko Tsutomu), Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1956, № 7, 24—29 (японск.); 64—70 (англ.)

При извлечении кипящим CH_3OH корней *Stemona tuberosa* Loureiro из маточных р-ров после выделения туберостемонина (РЖХим, 1956, 71820) выделены оксотуберостемонин и новые алкалоиды — изотуберостемонин (I) и гипотуберостемонин (II). I $C_{22}H_{33}O_4N$, выход 0,1%, на сухой корень, т. пл. 123—125°, $[\alpha]^{19}D$ −86,15° (*c* 1, CH_3OH); перхлорат, т. пл. 211—213° (полугидрат, из CH_3OH); йодгидрат, т. пл. 214—216° (разл.). I не содержит $N-CH_3$ и содержит 2 сложноэфирные группы. II $C_{19}H_{21-23}O_3N$, выход 0,006% т. пл. 183° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +63,22° (*c* 1,012; CH_3OH), содержит две OCH_3-группы. Для I и II приведены растворимости, цветные и качеств. р-ции. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 43510.

Н. Корецкая

50509. Алкалоиды *Peganum harmala* L. I. О выделении двух новых алкалоидов. Корецкая Н. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3361—3364

При извлечении *изо*-C_3H_7OH надземных частей *Peganum harmala* L. выделены *dl*-пеганин, гармин и новые основания: алкалоид № 1 (I) и алкалоид № 2

(II). I, $C_{11}H_{10}ON_2$, выход 0,09%, т. пл. 109,5—110,5° (из эф. или петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ 0° (*c* 10,0; сп.); хлоргидрат, т. пл. 250—251° (из CH_3OH); бромгидрат, т. пл. 293° (из сп.), возгоняется при 250°/0,1 *мм;* пикрат, т. пл. 188—188,5° (из сп.). I содержит —N=C и α,β-сопряженный или амидный CO. II, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, выход 0,05%, т. пл. 203—204° (из CH_3OH или воды после возгонки при 140—150°/0,1 *мм*), $[\alpha]^{20}D$ —129,0° (*c* 0,7; $CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 231—232,5° (из абс. сп.); бромгидрат, т. пл. 249—250° (из абс. сп.). Соли гидролизуются водой. II содержит NH или OH и α,β-сопряженный или амидный CO. Н. Корецкая

50510. **Приготовление эфиров 3-окси-4-кеторетиналя окислительным расщеплением эфиров астаксантина.** Гранго, Шардно (Préparation d'esters du 3-hydroxy-4-céto-rétinal par coupure oxydante d'esters d'astaxanthine. Grangaud René, Chardenot Paulette m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2110—2112 (франц.)

При встряхивании р-ра эфира *транс*-астаксантина (3,3'-диокси-4,4'-дикето-β-каротина) (I) в смеси петр. эфира и ацетона (1 : 1) с V_2O_5 образуются 3 в-ва; структура двух (II и III) уточнена ранее (см. РЖХим, 1958, 32605). 3-е в-во (IV) получено в небольшом кол-ве, это эфир 3-окси-4-кеторетиналя; он представляет собой продукт 1-ой стадии окисления I. При дальнейшем окислении образуются II и III. Для улучшения выхода IV и извлечения его из смеси применен метод хроматографич. окисления (ср. Wald, J. Gen. Physiol., 1948, 31, 489). К 20 *мл* р-ра I в петр. эфире (2 *мг* на 100 *мл*) прибавляют 0,2 *мл* спирта; красный р-р пропускают через колонку с 3 *г* V_2O_5, вымывают 5 *мл* петр. эфира, упаривают в вакууме до 20 мл. Образование осадка с динитрофенилгидразином и УФ-спектр ($\lambda_{макс}$ 404 *мμ*) указывают, что это IV, выход 60%. А. Лютенберг

50511. **Изучение витамина B_1 и родственных веществ. LXXXVIII. Реакции тиамина, в результате которых образуется тиотиамин. Хирано. LXXXIX. Новые вещества, полученные из тиамина. Хирано. XC. Производные тиамина тиолового типа. (10) Дисульфид O-фенилметилсульфонилтиамина. Йонэмото** (Hirano Hiroshi, Jonemoto Haruo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 9, 1004—1007, 1007—1011, 1033—1035 (японск.; рез. англ.)

LXXXVIII. Из тиамина (I) получают тиотиамин при нагревании водн. р-ра I с NaOH и при действии H_2S или 3-ацетил-3-меркаптопропанола-1, или 4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазола, или S в присутствии воздуха или в атмосфере N_2. Предполагают, что превращение I в тиотиамин происходит благодаря S, которая образуется и при окислении воздухом H_2S, получающегося при частичном разложении I.

LXXXIX. При нагревании хлоргидрата I с водн. щелочью в результате отщепления H_2S от Na-соли тиоловой формы I образуется 2-(2-оксиэтил)-3,8-диметил-4-формил-4,5-дигидро-1H - пиримидо[4,5-e]-1,4-диазепин (II). Из 5-метилтиазолиниевого гомолога I — хлоргидрата хлорида 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-4,5-диметилтиазолиния (III) при подобной обработке получают гомолог II — 2,3,8-триметил-4-формил-4,5-дигидро-1H-пиримидо [4,5-e]-1,4-диазепин (IV). Строение II и IV подтверждается ИК-спектрами и тем, что из IV при омылении HCl-к-той и восстановлении $NaBH_4$ образуется 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-аминобутанол-2 (V), который также синтезируют из 2-метил-4-амино-5-пиримидинальдегида (VI) и 3-аминобутанола-2 (VII). Обработка IV P_2S_5 приводит к образованию 2,3,8-триметил-4-тиоформил-4,5-дигидро-1H-пиримидо [4,5-e]-1,4-диазепина (VIII). При обработке VIII H_2O_2 получают IV. Р-р 11,2 *г* хлоргидрата I в 30 *мл* воды нагревают 1,5 часа при 100° с 4 *г* NaOH в 20 *мл* воды и экстрагируют *н*-C_4H_9OH II, выход 1,3 *г*, т. пл. 171—172° (из ацетона, спирта) R_f 0,60 (в *н*-C_4H_9OH : CH_3COOOH : воде, 4 : 1 : 5). С $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при 20° II дает 2-(2-ацетоксиэтил)-3,8-диметил-4-формил-4,5-дигидро-1H-пиримидо[4,5-e]-1,4-диазепин (IX), т. пл. 171° (из сп.). Из 4,9 *г* III после 1 часа кипячения с 1,8 *г* NaOH в 12 *мл* воды получают 1,9 *г* IV, т. пл. 238—239° (из сп.), который при

VIII

3-часовом кипячении с $(CH_3CO)_2O$ превращается в 1-ацетил-2,3,8-триметил-4-формил-4,5-дигидро-1H-пиримидо[4,5-e]-1,4-диазепин, т. пл. 234° (из разб. сп.). Нагревают 10 мин. при 100° 0,6 *г* IV с 5 *мл* 10%-ной HCl, получают 0,2 *г* дихлоргидрата 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-аминобутанона-2 (X), т. пл. 208° (из разб. сп.). Р-р 0,8 *г* X в 5 *мл* воды подщелачивают K_2CO_3, добавляют 5 *мл* спирта и восстанавливают 0,07 *г* $NaBH_4$ в 5 *мл* воды при 50—60° 1 час. Получают дихлоргидрат V, т. пл. 261° (разл.; из воды-сп.). 1,5 *г* VI и 1,2 *г* VII кипятят 30 мин. в 30 *мл* спирта, получают 1,4 *г* шиффова основания, 1 *г* которого гидрируют в 800 *мл* 99%-ного спирта над 1,8 *г* скелетного Ni при 200 *ат*, 100°, 2 часа, отгоняют спирт и обрабатывают спирт. HCl, получают дихлоргидрат V. Кипятят 4 часа 0,5 *г* X в 5 *мл* безводн. HCOOH с 0,2 *г* HCOONa, получают IV. Кипятят 2 часа 0,5 *г* IV в 10 *мл* C_5H_5N с 0,5 *г* P_2S_5, получают VIII, т. пл. 225° (из сп.). Из 0.2 *г* VIII при нагревании с 5 *мл* 10%-ного спирт. NaOH и 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 получают IV. Приведены кривые ИК-спектров II, IV, IX.

XC. При действии $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ (XI) на Na-соль I наряду с дисульфидом I (XII) образуются дисульфиды O,O'-ди-(фенилметансульфонил)-I (XIII) и O-фенилметилсульфонил-I (XIV). Строение XIII доказано синтезом из XII и XIV. Из 10 *г* хлоргидрата I получают Na-соль (РЖХим, 1956, 29156), к р-ру которой в 200 *мл* диоксана добавляют 5 *г* XI в 100 *мл* диоксана и оставляют на 4 часа. Продукт р-ции нейтрализуют $NaHCO_3$ и последовательно экстрагируют этилацетатом (ЭА) и *н*-C_4H_9OH. Из последнего экстракта после упаривания при добавлении ЭА выпадает 4,8 *г* XII, т. пл. 170° (из сп.). Из ЭА-вытяжки после упаривания и добавления диоксана выпадает XIV, т. пл. 148° (разл.; из ЭА), из диоксанового маточного р-ра выделяют XIII, т. пл. 201° (разл.). При обработке р-ра 1 *г* XII в 10 *мл* C_5H_5N р-ром 0,8 *г* XI в 4 *мл* диоксана (24 часа при 0°) получают 0,7 *г* XIII. Из 0,08 *г* XIV аналогично получают 0,07 *г* XIII. Приведены кривые ИК-спектров XIII и XIV. Сообщение LXXXVII см. РЖХим, 1958, 36369. Н. Швецов

50512. **Частичные синтезы кальциферола и эпикальциферола. Гаррисон, Литго** (Partial synthesis of calciferol and of epicalciferol. Harrison I. T., Lythgoe B.), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 261 (англ.)

Облучение УФ-светом *транс*-1-циклогексилиден-2-(1-кетоциклогексилиден)-этана (I) дает *цис*-изомер (II), т. пл. 33,5°, который обработкой метилентрифенилфосфораном (III) превращают в *цис*-1-циклогексилиден-2-(1-метиленциклогексилиден)-этан (IV). Конденсацией 4-ацетоксициклогексанона с альдегидом (V) получают смесь эпимеров (VI), т. пл. 145°, [α]D +175° (бзл.), содержащую избыток ~ 75% 3α-эпимера (VIa). VI подвергают изомеризации облучением УФ-светом и получают смесь 5,6-*цис*-изомеров VI (VII). Р-цией VII с VIII с последующей этерифи-

кацией 3,5-динитробензоилхлоридом получают легко разделимую смесь 3,5-динитробензоата эпикальциферола (VIII спирт, преобладает), т. пл. 148—148,5° [α]D +37° (бзл.) и 3,5-динитробензоата кальциферола (IX спирт), омыление которых дает **VIII** и **IX**. Окислением

VII R = O, R′ = α-OH и β-OH; VIII R = CH_2, R′ = α = OH; IX R=CH_2, R′=β-OH; V, VIa, VII=IX R″=C_9H_{17}

нием VIII по Оппенауэру получают кетон, идентичный синтезированному из **IX**. Приведены данные УФ-спектра для II, IV и VII. Э. Козлов

50513. Исследования витамина D и родственных ему соединений. VII. Некоторые замечания по стереохимии витамина D и родственных соединений. Верлоп, Кувут, Хавинга (Studies on vitamin-D and related compounds. VII. Some remarks on the stereochemistry of the trienoic systems of vitamin-D and related compounds. Verloop A., Koevoet A. L., Havinga E.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 8, 689—702 (англ.)

Обсуждаются детали пространственного строения тахистерола (I), превитамина D (II), витамина D (III) и *транс*-витамина D (IV). Отмечено, что скорость взаимодействия подобных в-в с малеиновым ангидридом снижается с увеличением числа *цис*-заместителей у наиболее реакционноспособной диеновой системы. Приведена наиболее выгодная почти плоская, пространственно не затрудненная конформация **I**. Подтвержден прежний вывод, что **II** является Δ-6,7-*цис*-изомером I. При 70° в петр. эфире **II** частично превращается не в I (как под действием УФ-света или J_2 на свету), а в III; равновесная смесь содержит 25% **II**, 75% **III**. Кратко обсуждены вероятные механизмы термич. и фотоизомеризации. Ход термич. изомеризации прослежен по изменению УФ-спектра. Рассмотрены и приведены наиболее выгодные конформации **II**, возникающие в результате вращения вокруг связей 5,6 или (и) 7,8. Конформация сопряженной триеновой системы в III выведена из соотношения между мол. структурой и положением и осцилляционной силой полос поглощения в УФ-спектре: а) исходя из известного положения, что в ряде случаев коэф. экстинкции пропорциональны квадрату расстояния между концами хромофорной системы; определено это расстояние для 6 возможных структур III и соотношение вычислено по ф-ле $f(\text{найд.}) = 4{,}31 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_\nu d_\nu \cong 4{,}31 \cdot 10^{-9}\ \varepsilon_{\text{макс}}\ \Delta\nu$ половина; б) с применением простейшей формы метода мол. орбит рассчитан первый электронный переход, интерпретированный, как N → V, и оценены силы осцилляторов таких переходов для 6 указанных форм, причем был применен метод Малликена (РЖХим, 1956, 49896). Вычисленные по (б) величины в 2,22 раза превосходят найденные, но авторы считают, что оба метода подтверждают *транс*-расположение заместителей при ординарной связи $C_{(6)}$—$C_{(7)}$ в молекуле **III**. Пространственные препятствия едва ли допускают для III вполне плоскую структуру. Определены также наиболее выгодные конформации для **IV** (плоская *транс-транс-цис*-типа) и для I (5,6-S-*транс*-Δ-6,7-*транс*-7,8-*S-цис*). Сообщ. VI см. РЖХим, 1958, 32592. Н. В.

50514. Механизм образования мальтола при щелочном расщеплении стрептомицина. Хуан Мин-лун (The mechanism of maltol formation from the alkalon), Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, **1**, № 3, 19—24 (англ.)

Критически рассмотрены взгляды ряда авторов на механизм образования мальтола (I) из стрептомицина. Принимается, что в соответствии с электронной теорией первоначальный продукт перегруппировки затем енолизируется и образующийся диенол превращается в I с отщеплением глюкозаминного и стрептидинового остатков. М. Линькова

50515. К изучению β-родомицинона. Брокман, Больдт (Zur Kenntnis des β-Rhodomycinons. Brockmann H., Boldt P.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 23, 616 (нем.)

Из нативной смеси родомицинонов (I) выделены кристаллич. β-I, ξ- и ξ-*изо*-I. Из β-I при кипячении с HJ и C_6H_5OH образуется в-во $C_{20}H_{14}O_5$ или $C_{23}H_{16-18}O_6$ (**II**), т. пл. 207—208° (испр.). По-видимому, II является 1,6,11-триокси-8(9)-этилтетраценхиноном-5,12 или его производным; на это указывает красный гидрохинон ацетата **II** и полученное при восстановительном ацетилировании производное (**III**). Для β-I принимается эмпирическая ф-ла $C_{20}H_{16-18}O_8$ или $C_{23}H_{20-22}O_9$ (см. РЖХим, 1957, 26996). При гидрировании β-I в водн. щелочи над Pd/$BaSO_4$ получают 50—60% γ-I за счет потери одного O-атома. Кипячение γ-I с HBr + лед. CH_3COOH или нагревание с Pd/C приводит к II. Из нативной смеси I, кроме γ-I, выделено еще 6 представителей этой группы. Приведены данные УФ-спектров II и III. А. Лютенберг

50516. Установление строения нового антибиотика ксантоциллина. Хагедорн, Тёньес (Konstitutionsaufklärung von Xanthocillin — einem neuen Antibioticum. Hagedorn I., Tönjes H.), Pharmazie, 1957, **12**, № 9, 567—580 (нем.)

Описан ход работы по выяснению строения ксантоциллина (I), т. е. 1,4-ди-(*n*-оксифенил)-2,3-диизонитрилобутадиена-1,3. Диацетат **I**, выход 95%, т. разл. > 200° (из этилацетата); дибензоат **I**, выход 97%, т. разл. 200° (из диоксана). Из I действием CH_2N_2 получен диметиловый эфир (II), выход 85—90%, т. разл. 181° (из диоксана-сп.). Сильные к-ты отщепляют из I обе изонитрильные группы с образованием мало устойчивого 1,4-ди-(*n*-оксифенил)-бутандиона-2,3, выход 8—20%, т. пл. 181—182° (из водн. CH_3COOH); озазон, выход 78%, т. пл. 228—229° (из сп.); хиноксалиновое производное (с o-$NH_2C_6H_4NH_2$), $C_{22}H_{18}O_2N_2$ (III), выход 79%, т. пл. 234—237° (разл.; из сп.); монометиловый эфир III (с $(CH_3)_2SO_4$), т. пл. 144—146° (из гептана); диметиловый эфир **III**, выход 93%, т. пл. 89—90° (из CH_3OH-воды). Аналогично из **II** получен 1,4-ди-(*n*-метоксифенил)-бутандион-2,3 (**IV**), выход 24%, т. пл. 135—136° (из 30%-ной CH_3COOH или CS_2); озазон, выход 97%, т. пл. 185° (из сп.); диоксим, выход 86%, т. пл. 201—203° (из $C_6H_5NO_2$ или C_4H_9OH). **IV** образует хиноксалиновое производное, т. пл. 89—90°, идентичное полученному из **III**. Из **IV** действием H_2O_2 получена *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOH$ (1,3 моля), а действием CrO_3 *n*-$CH_3OC_6H_4COOH$ (1,3 моля). При восстановлении **IV** Zn-пылью получен α-оксикетон, $C_{18}H_{20}O_4$, выход 72%, т. пл. 77—77,5° (из C_7H_{16}); действием $LiBH_4$ **IV** превращен в 1,4-ди-(*n*-метоксифенил)-бутандиол-2,3 (**V**), выход 91%. Из **IV** и $NaBH_4$ также образуется **V**. Восстановлением **IV** по Клемменсену получен 1,4-ди-(*n*-метоксифенил)-бутан (**VI**), выход 31%, т. пл. 77—78° (из сп.), и как побочный продукт 1,4-ди-(*n*-метоксифенилбутанон-2) (**VII**), т. пл. 87—87,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), выход 61%, т. пл. 144—145° (из диоксана). При действии на **I** 2%-ной Na-амальгамы образуются 1,4-ди-(*n*-оксифенил)-бутанон-2 (**VIII**), т. пл. 185,5—186,5 (из C_4H_9OH), и немного диена, превращенного действием CH_2N_2 в 1,4-ди-(*n*-метоксифенил)-бутадиен-1,3, выход 36%, т. пл. 229—231° (из бзл.). Производные **VIII**: диацетат, выход 55%, т. пл. 86,5—88° (из CH_3OH); дибензоат, выход 71%, т. пл. 153—154° (из C_4H_9OH). При

действии $(CH_3)_2SO_4$ из VIII образуется **VII.** Осуществлен синтез VII по схеме ($R = n$-$CH_3OC_6H_4$): $RCH_2CN + CH_3COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 \rightarrow RCH(CN)COCH_3$ [выход 58%, т. пл. 83,5—84,5° (из сп.-воды, 1 : 1)] $\rightarrow RCH_2COCH_3$ (выход 50%, т. кип. 136—138°/12 *мм*) $\xrightarrow{R'CHO}$ $R'CH_2$-$COCH{=}CHR$ (выход 20,5%, т. пл. 132—133°) (из C_4H_9OH) $\xrightarrow{H_2:Pd}$ VII. При нагревании с KOH (5 час., 60—70°) IV перегруппировывается в ди-(*n*-метоксибензил)-гликолевую к-ту (**IX**), выход 68%, т. пл. 166,5—167° (из сп.); метиловый эфир (с CH_2N_2), выход 92,5%, т. пл. 114—115° (из CH_3OH). При нагревании **IX** с $(CH_3COO)_4Pb$ (40°, 45 мин.) отщепляется CO_2 и образуется 1,3-ди-(*n*-метоксифенил)-пропанон-2 (**X**), выход 93,5%, т. пл. 85—85,5° (из C_4H_9OH); оксим, выход 48%, т. пл. 102,5—103° (из CH_3OH). Восстановлением **X** по Клемменсену получен 1,3-ди-(*n*-метоксифенил)-пропан, выход 21%, т. пл. 44—45° (из этилацетата). При конденсации *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOC_2H_5$ в присутствии Na образуется IV, выделенный в виде озазона, выход 60%. Кипячением II с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH (30 мин.) получены в результате присоединения CH_3OH моноиминоэфир $C_{21}H_{20}O_3N_2$ (**XI**), т. пл. 121—122° (из CH_3OH), и дииминоэфир $C_{22}H_{24}O_4N_2$, т. пл. 193—194° (из диоксана). При кипячении **II** или **I** с лед. CH_3COOH или HCOOH с последующим прибавлением воды получены соответственно 2,3-ди-(формиламино)-производные: $C_{20}H_{20}O_4N_2$ (**XII**), выход 95%, т. пл. 235—236° (разл.; из диоксана-сп.), и $C_{18}H_{16}O_4N_2$ (XIII), выход 97%, т. разл. > 200° (из C_5H_5N-воды). Действием $(CH_3)_2SO_4$ **XII** и **XIII** превращены в один и тот же 1,4-ди-(*n*-метоксифенил)-2,3-ди-(формилметиламино)-бутадиен-1,3, выход 60%, т. пл. 165—166° (из водн. сп.). При присоединении к I ацетона в присутствии 2 н. H_2SO_4 (35°) образуется 1,4-ди-(*n*-оксифенил)-2,3-*бис*-(диметилоксиацетамино)- бутадиен-1,3, выход 70%, т. пл. 271—272° (разл.); его диметиловый эфир (с $(CH_3)_2SO_4$), выход 74%, т. пл. 240° (разл.; оба из C_5H_5N или гликоля). Из **I, II, XII** и **XIII** при нагревании с лед. CH_3COOH в присутствии H_2O_2 образуется имидазол-4,5-дикарбоновая к-та. При гидрировании I со скелетным Ni (20°) получен 2,3-ди-(*n*-оксибензил)-пиразин (**XIV**), выход 45%, т. пл. 203—204° (из C_4H_9OH); диацетат, выход 70%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH); дибензоат, выход 80%, т. пл. 122—123° (из C_4H_9OH). Действием CH_2N_2 **XIV** превращен в диметиловый эфир (XV), выход 83%, т. пл. 57—58° (из CH_3OH-воды); монохлоргидрат **XV**, т. пл. 122,5—125°. Окисление XIV ($KMnO_4$) приводит к пиразин-2,3-дикарбоновой к-те. Окислением **XV** (CrO_3) получен 2,3-ди-(*n*-метоксибензоил)-пиразин (**XVI**), выход 60%, т. пл. 164—166° (из C_4H_9OH); *бис*-ДНФГ, выход 18%, т. пл. 299—300° (разл.; из $C_6H_5NO_2$); диоксим, выход 27%, т. пл. 224—229° (из C_4H_9OH). Действием N_2H_4 на XVI получен 1,2-диазино-3,6-ди-(*n*-метоксифенил)-(4,5 : 2,3)-пиразин, выход 80%, т. пл. 293,5—294,5° (из C_4H_9OH). При окислении **II** (CrO_3) образуется 4,5-ди-(*n*-метоксибензоил)-имидазол (**XVII**), выход 15%, т. пл. 173—174° (из CH_3OH); *бис*-ДНФГ, выход 64%, т. пл. 278—279° (из C_5H_5N-сп.). Из **XVII** действием N_2H_4 получен 1,2-диазино-3,6-*бис*-(*n*-метоксифенил)-(4,5 : 4,5)-имидазол, выход 37%, т. пл. 146—147° (из CH_3OH-воды). Приведены кривые и данные ИК-спектров I, II, IV, VII, XI, XII и **XV** и данные УФ-спектра I.

М. Линькова

50517. **Синтезы аминокислот с помощью эфиров α-ациламиноакриловой кислоты. Виланд, Онаккер, Циглер** (Aminosäure-Synthesen mit α-Acylamino-acrylestern. Wieland Theodor, Ohnacker Gerhard, Ziegler Werner), Chem. Ber., 1957, 90, № 2, 194—201 (нем.)

Конденсацией пировиноградной к-ты (**I**) с амидами к-т с азеотропной отгонкой воды синтезированы различные α-ациламиноакриловые к-ты. Присоединением к метиловым эфирам α-ацетаминоакриловой (**II**) и α-фенилацетаминоакриловой (**III**) к-т соединений с подвижным H и последующим гидролизом получены глутаминовая к-та (**IV**), γ-нитролейцин (**V**) и изогистидин (**VI**). Синтезирован также лактам S-(β-карбоксиэтил)-β,β-диметилцистеина $(CH_3)_2CCH(COOH)$-$NHCOCH_2CH_2S$ (**VII**) — фрагмент молекулы пенициллина. 0,1 моля амида к-ты и 0,3 моля свежеперегнанной I кипятят с 100—300 *мл* трихлорэтилена с одновременной оттонкой воды (приведена схема прибора) до прекращения выделения воды. В случае ацетамида и I кипятят 5 час., охлаждают, осадок растворяют в бикарбонатном экстракте маточного р-ра и подкисляют, выход N-ацетилдегидроаланина 86%, т. пл. 196—198° (разл.; из лед. CH_3COOH или сп.). Аналогично получены (указаны выход в %, т. пл. в °C): N-фенацетилдегидроаланин, 72, 184—185 (разл.; из сп.); N-хлорацетилдегидроаланин, 30, 162—164 (разл.; из хлф.); N-бензоилдегидроаланин, 47, 122 (разл.; из C_6H_5Cl); N-акрилоилдегидроаланин (в токе N_2, р-р упарен, остаток растворен в воде и экстрагирован эфиром, экстракт упарен, извлечен CH_3OH, упарен и обработан $CHCl_3$), 17, 162 (разл.; из C_6H_5Cl, полимеризуется при ~ 20°) (гидрируется над PdO до N-пропионилаланина); N-карбобензокси-(кбз)-дегидроаланин (из I и бензилуретана), 48, 119 (разл.; из C_6H_5Cl), N-кбз-глицилдегидроаланин, 45, 187 (разл.; из 70%-ного CH_3OH) гидрируется над Pd до глицилаланина); N-ацетилдегидровалин (из ацетамида и диметилпировиноградной к-ты), 48, 198 (разл.; из сп.). 3,7 *г* хлоргидрата пенициламина и 3,4 *г* $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды встряхивают 3 часа с 1,8 *г* метилового эфира акриловой к-ты и кристалликом гидрохинона в атмосфере H_2; выход S-(β-карбометоксиэтил)-β,β-диметилцистеина 2,5 *г*, т. разл. ~ 190°. К полученному в-ву (без его выделения из р-ра) прибавляют CH_3COOH до pH 5,5, упаривают при 30°, высушивают 8 дней при 70° в вакууме и экстрагируют абс. CH_3OH, выход **VII** 1,7 *г*, т. разл. 260° (из этиленциангидрина-воды). К C_2H_5ONa (из 0,05 *г* Na и 5 *мл* CH_3OH) прибавляют 1,6 *г* малонового эфира и затем р-р 2,2, *г* **III** перемешивают 1 час при 30°; через ~ 12 час. (~ 20°) нейтрализуют лед. CH_3COOH и упаривают при 40°. Остаток встряхивают с водой и эмульсию экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают, кипятят 8 час. с HCl (1 : 1), фильтрат экстрагируют эфиром. Водн. р-р выпаривают в вакууме и прибавляют конц. NH_4OH до pH 3,2 и 20-кратное кол-во спирта; выход **IV** 55% (в виде хлоргидрата). Аналогично **IV** получена из **II** с выходом 42%. К смеси 3,6 *г* 2-нитропропана, 2 *мл* *трет*-бутанола и 1,6 *мл* 28%-ного спирт. р-ра тритона-β прибавляют по каплям р-р 4,4 *г* **III** в 30 *мл* смеси эфира и *трет*-бутанола (2 : 1), перемешивают 4 часа при 30° и через ~ 12 час. (~ 20°) прибавляют лед. CH_3COOH до pH 6, упаривают в вакууме и остаток растирают с 50 *мл* воды. Выход метилового эфира γ-нитро-N-фенацетиллейцина (**VIII**) 5,8 *г*, т. пл. 88—89° (из 80%-ного CH_3OH). 3 *г* **VIII** гидролизуют HCl (1 : 1), фильтрат экстрагируют эфиром, водн. р-р упаривают в вакууме и действием $NaHCO_3$ выделяют **V**, выход 1,2 *г*, т. пл. 198—200° (из воды; моногидрат). Нингидринная р-ция — ярко-желтый цвет. Восстановлением **V** в 1 н. HCl над PtO_2 получают α,γ-диаминоизокапроновую к-ту, пикрат, т. пл. 147—148° (разл.; дигидрат). К р-ру 0,12 *г* Na в 30 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 1,7 *г* имидазола и затем медленно 2,87 *г* **II** (или **III**) в 30 *мл* абс. спирта, кипятят 1 час, выпаривают в вакууме, гидролизуют HCl (1 : 1) и высаживают **VI** фосфорно-

вольфрамовой к-той. VI выделяют в виде пикролоната, т. разл. 250°. С. Аваева

50518. **Новый тест для идентификации оптических антиподов глутаминовой кислоты при помощи термомикрометодов.** Кофлер, Деланд, Лакур (Nouveau test d'identification des antipodes optiques des acides glutamiques à l'aide des thermomicrométhodes. Kofler A., Delande N., Lacourt A.), J. pharmac. Belgique, 1956, 11, № 9—10, 423—425 (франц.; рез. флам.)

Идентификация стерич. конфигурации глутаминовой к-ты (I) по предлагаемому тесту основана на изучении вида кристаллов и их растворимости в конц. спирте. Для сравнения необходимо иметь образцы D-, L и DL-глутаминовой к-ты. Кристаллы DL-формы I (призматич. иглы) содержат кристаллизационную воду; при медленном нагревании ~100° они становятся мутными и выделяют пузырьки водяных паров (под парафином); т. пл. между 181—182° (разл.) при нагревании со скоростью 4°/мин. DL-форма I легко растворима в горячем конц. спирте; при охлаждении выпадает смесь игольчатых кристаллов гидратированной DL-формы и безводн. пластинок обоих оптич. антиподов, нерастворимых в конц. спирте. -и D L -формы I всегда безводны; т-ра плавления для D-формы 188—192° (4°/мин.); для L -формы 192—196° (разл.). L-форма I дает два типа кристаллов: тип 1-й гексаг. пластинки с острым углом в 73°, η 1,53 и 1,62; тип 2-ой призмы с пирамидальными основаниями, η 1,50 и 1,62. При нагревании выше 140° кристаллы 2-го типа переходят в кристаллы 1-го типа. В препарате I фирмы Light найден только тип 1-й; в препарате I фирмы Merck содержались оба типа L -глутаминовой к-ты. Идентификация DL -формы I производится под микроскопом по форме кристаллов, т-ре плавления и их поведению при перекристаллизации из конц. спирта при комнатной т-ре и при 60°. Если найденные свойства не соответствуют DL-форме, смешивают кристалл испытуемого образца последовательно с кристаллом образцов D- и L-формы. Появление свойств рацемата при смешении с D-формой указывает на наличие L-формы и наоборот. Е. Каверзнева

50519. **Синтез N-ацетилнейраминовой кислоты.** Корнфорт, Ферт, Готшалк (The synthesis of N-acetylneuraminic acid. Cornforth J. W., Firth M. E., Gottschalk A.), Biochem. J., 1958, 68, № 1, 57—61 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 18046.

50520. **Строение гипоглицина А.** Хольт, Лепла (Die Konstitution von Hypoglycin A. Holt C. von, Leppla W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 25 (нем.)

Гипоглицину А (I), $C_7H_{11}O_2N$, выделенному из плодов *Blighia sapida*, приписывается структура β-метиленциклопропил-α-аминопропионовой к-ты $CH_2C(=CH_2)CHCH_2CH(NH_2)COOH$ (I). Окисление I перманганатом и периодатом приводит к аспарагиновой к-те и формальдегиду. Каталитич. гидрирование I (катализатор Адамса в воде) дает смесь гомолейцина, гомоизолейцина, α-аминоэнантовой к-ты и β-метилциклопропил-α-аминопропионовой к-ты. Предполагают, что гипоглицин Б является дипептидом I и глутаминовой к-ты. Ю. Кузнецов

50521. **Аминокислоты. XV. Реакция присоединения диэтилового эфира ацетамидомалоновой кислоты по Михаэлю.** Коколас, Хартунг (Amino acids. XV. Michael addition reactions of diethyl acetamidomalonate. Cocolas George H., Hartung Walter H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5203—5205 (англ.)

Предложен следующий механизм р-ции взаимодействия по Михаэлю диэтилового эфира ацетамидомалоновой к-ты (I) с производными акриловой к-ты. I присоединяется к α,β-ненасыщ. эфиру с образованием промежуточного в-ва (II); при нагревании происходит алкоголиз амида с образованием (III), что позволяет атому азота атаковать С γ-карбонила, давая (IV). Промежуточное в-во IV превращается в соответствующий 5,5-дикарбэтокси-2-пирролидинон (V). Установлено, что циклизация проходит значительно легче при R = CH_3, чем при R = H. К 10,85 *г* I в 250 *мл* спирта с 115 *мг* Na (охлаждение льдом) добавляют 7,5 *г* этилакрилата, перемешивают 90 мин. и нейтрализуют лед. CH_3COOH и упаривают, получен (IIа), выход 76%. Аналогично были получены: (IIб) (выдержка 7 дней), выход 75,5%, т. пл. 58° (из водн. сп.), (IIв) и (IIг), выход 68% (масло). К 200 *мг* Na в 10 *мл* абс. спирта добавляют 10,85 *г* I в 200 *мл* спирта и 7,5 *г* этилакрилата, кипятят 9 час. и обрабатывают (как при IIа), получен Va, выход 9,5 *г*, т. пл. 82—83° (из бзл.-петр. эф.). Гидрированием IIв в спирте над Pd/C (РЖХим, 1957, 40695) при 27 *ат* 3 часа получен Va, выход 74,3%, а кипячением 12 *г* IIа со 100 *мг* Na в 100 *мл* спирта 8 час. получено 1,5 *г* Va. Аналогично получен (Vб): из 21,7 *г* I и 17,1 *г* этилового эфира

$C_2H_5OCO-C^{\delta-}H(H^{\delta+})-CHR-C(COOC_2H_5)_2-NHCOR'$ (II) ⇄ $C_2H_5OCO-C^{\delta-}H(H^{\delta+})-CHR-C(COOC_2H_5)_2-{:}NH^{\delta-}-CO(R')-O^{\delta-}C_2H_5$ (III) ⇄ (IV) → (V)

II—IVа R = H, R′ = CH_3; б R = R′ = CH_3; в R = H, R′ = $OCH_2C_6H_5$; г R = CH_3, R′ = $OCH_2C_6H_5$; Va R = H, б R = CH_3

кротоновой к-ты с 400 *мг* Na в 100 *мл* спирта, выход 88%, т. пл. 77,5—78° (из воды); из 10 *г* IIг гидрированием выход 1,5 *г*, и из 5 *г* IIб кипячением 9 час. в 100 *мл* спирта со 100 *мг* Na выход 63%. 5,5-дикарбокси-2-пирролидинон получен омылением Va в 20%-ном спирт. KOH при кипячении 4 часа, растворении осадка в воде и подкислении HCl, выход 75,7%, т. пл. 152,5—153° (разл.; из воды). Нагреванием последнего 4 часа при 150—160° получен 5-карбокси-2-пирролидинон, выход 43%, т. пл. 180—183° (из воды). Аналогично получены 5,5-дикарбокси-4-метил-2-пирролидинон из Vб, выход 77%, т. пл. 152,5° (разл.; из воды), и 5-карбокси-4-метил-2-пирролидинон, т. пл. 148—152° (из воды). Сообщение XIV см. РЖХим, 1955, 23852. Л. Шаховский

50522. **О реакции хлорангидрида дифталоил-DL-лизина с дибензилнатрийметилмалонатом. Получение DL -4,8-диаминооктанона-3.** Станачев, Проштеник (On the reaction of diphthaloyl DL-lysine chloride with dibenzylsodiomethylmalonate. Preparation of DL-4,8-diamino-3-octanone. Stanacev N. Z., Proštenik M.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 4, 291—294 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Описан синтез DL-4,8-диаминооктанона-3 (I), основанный на взаимодействии хлорангидрида дифталоил-DL -лизина (II) с дибензилнатрийметилмалонатом (III). Попытка получения I из III и DL -2-фталимидо-6-бензамидокапроновой к-ты к успеху не привела. К суспензии 10,12 *г* порошкообразного Na в 150 *мл* бензола прибавляют 40 *мл* этанола, после растворения Na прибавляют р-р 70,5 *г* диэтилмалоната в 150 *мл* бензола и затем р-р 95 *г* бензилового спирта в 100 *мл* бензола, одновременно отгоняя избыток этанола в виде азеотропной смеси с бензолом. Вносят 62,5 *г* CH_3J кипятят 6 час., прибавляют 150 *мл* воды и бензольный слой разгоняют, выход дибензилметилмало-

мата (IV) 51%, т. кип. 130—140° (0,02 *мм*). Р-р 13 *г* дихлоргидрата DL -лизина и 28,03 *г* фталевого ангидрида в 250 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа с 25 *мл* пиридина и выливают р-р в холодную воду, выход дифталоил-DL -лизина (V) 75%, т. пл. 169—170° [из 96% этанола + вода (1 : 1)]. 10 *г* **V** кипятят 1 час с 30 *мл* тионилхлорида (VI), избыток **VI** отгоняют в вакууме и получают 10,98 *г* **II** в виде масла, не подвергавшегося дальнейшей очистке. К суспензии 0,593 *г* порошкообразного Na в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 7,71 *г* IV в 50 *мл* C_6H_6, кипятят смесь до исчезновения Na, охлаждают до ~ 20°, прибавляют р-р 10,98 *г* **II** в 50 *мл* C_6H_6, перемешивают 12 час. и выливают смесь в воду, содержащую несколько капель конц. H_2SO_4. Бензольный слой упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* диоксана и гидрируют над 1 *г* 10%-ного $Pd/BaSO_2$, после прекращения поглощения H_2 прибавляют дважды порции (~ 1 *г*) свежего катализатора. Фильтрат кипятят 2 часа для декарбоксилирования, упаривают в вакууме досуха, остаток нагревают в вакууме 1 час до 100°, растворяют в 50 *мл* C_6H_6, хроматографируют на активированной Al_2O_3, из элюатов получают 31,4% DL-4,8-дифталимидооктанона-3 (VII) (масло), кристаллизуется из спирт. р-ра, т. пл. 90—91° (из диоксана); 2,4-динитрофенилгидразон VII, т. пл. 104—105° (из 96%-ного сп., содержащего HCl); 2,4-динитрофенилгидразон дихлоргидрата **I**, выход 64,5%, т. пл. 216—217° (из сп., содержащего HCl). Смесь 6 *г* DL -2-амино-6-бензамидокапроновой к-ты и 3,55 *г* фталевого ангидрида нагревают на масляной бане до 130—140°, охлажд. сплав растворяют в 100 *мл* 96% спирта, прибавляют воду (до появления мути), выход DL -2-фталимидо-6-бензамидокапроновой к-ты 88%, т. пл. 161—162°. Ю. Швачкин

50523. **К изучению действия цианидов на дисульфиды. Сообщение VI. Расщепление производных цистамина при действии цианидов. Шёберль, Каволь** (Zur Kenntnis der **Einwirkung von Cyaniden** auf Disulfide. VI. Mitteilung. **Cyanidspaltungen an** Cystaminderivaten. Schöberl A., Kawohl M.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 478—493 (нем.)

При окислительном цианидном расщеплении цистамина (I) образуется цианат 2-аминотиазолина (II), превращающийся при нагревании в N-тиазолинмочевину (III). Изучено расщепление под действием KCN следующих дисульфидов: DL -цистина (IV), N,N′-дибензоилцистамина (V), N,N′-диацетилцистамина (VI), ди-(β-уреидоэтил)-дисульфида (VII), ди-(α-фенил-β-метил -β- метиламиноэтил) - дисульфида (VIII), анилида дитиодигликолевой к-ты (**IX**). β,β,β′,β′-тетраметилцистин (X) не расщепляется KCN. К 65 ммолям I в 100 *мл* воды прибавляют при 0° 3%-ный р-р H_2O_2 (до отрицательной р-ции с нитропруссидом Na) и 0,2 моля KCN. Добавление H_2O_2 проводят с перерывами в 10 мин (при 0°). Выпадает 2,4 *г* II, т. пл. 97°; пикрат, т. пл. 235°. Показано, что в условиях опыта KCN окисляется H_2O_2 до KCNO. Нагревание II при т-ре плавления или кипячение с водой дает III, т. пл. 166—167°; пикрат, т. пл. 186°. III получен также из 0,02 моля 2-аминотиазолина (XI) и 0,04 моля нитромочевины (кипячение в воде 1 час, выход 25%) и из бромгидрата **XI** и KCNO (кипячение 1 час). XI при нагревании с 2 н. NaOH (1 час) превращается в N-β-меркаптоэтилмочевину, окисленную H_2O_2 до VII, т. пл. 163°. **VII** получен также нагреванием 13 ммолей хлоргидрата **I** и 37 ммолей KCNO в воде (30 мин., ~ 100°), выход 94%, т. пл. 165°; диацетильное производное, т. пл. 205° (из CH_3OH). 17,5 ммоля IV и 105 ммолей KCN растворяют в 180 *мл* воды и через 1 час прибавляют 15 *мл* 15%-ной H_2O_2 (порциями через 30 мин.). Через 2 часа р-р нейтрализуют; выход 2-аминотиазолинкарбоновой-4 к-ты 50% (тригидрат); с $(CH_3COO)_2Cu$ дает Cu-соль. Р-р 8,3 ммоля V и 46 ммолей KCN в CH_3OH нагревают 30 мин. при 50—60 и прибавляют р-р 50 *г* ацетата Pb в 100 *мл* CH_3OH. Pb-производное (выход 62%) обработкой H_2S превращают в N-бензоилцистеамин (XII), т. пл. 110; 2,4-динитрофенильное производное, т. пл. 180°. При проведении р-ции **V** с KCN в присутствии $C_6H_5CH_2Cl$ образуется β-N-бензоиламиноэтилбензилсульфид, выход 60%, т. пл. 75° (из CH_3OH). Кипячение XII с $(CH_3CO)_2O$ дает N-бензоил-N-ацетилцистеамин, т. пл. 82°; дает с нитропруссидом Na в водно-аммиачном р-ре р-цию на группу SH; оказывает кератолитич. действие (на кератин волос). 3,5 ммоля **V** и 19 ммолей KCN нагревают с избытком ацетата Pb (30 мин., 50—60°); выход Pb-производного 96%. Из подкисленного до pH 6—7 фильтрата упариванием и экстракцией C_6H_6 выделяют β-N-бензоиламиноэтилроданид, т. пл. 74°; получен также р-цией 64 ммолей β-N-бензоиламиноэтилбромида с 77 ммолями KCNS в CH_3OH (кипячение 1 час, выход 7,5 *г*); при нагревании с 2 н. NaOH или водн. NH_3 образуется **V**; при кипячении с HCl (1 : 1) (6 час.) образуется **I**. 13,5 ммоля хлоргидрата **I**, 27 ммолей CH_3COONa и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 10 мин. и фильтрат упаривают в вакууме, выход **VI** 90%, т. пл. 87° (из бзл.). 4,2 ммоля VI, 15 ммолей KCN и 10 *мл* р-ра ацетата Pb в CH_3OH кипятят 10 мин.; выход Pb-производного N-ацетилцистеамина 63%. Р-р 9,3 ммоля **VII** смешивают с р-ром 31 ммоля KCN и 13 ммоля ацетата Pb в CH_3OH; через 2 дня (при ~ 20°) выход β-уреидоэтилмеркаптида Pb 85—91%; обработкой H_2S в CH_3OH его превращают в β-N-уреидоэтилмеркаптан, проявляет кератолитич. активность; 2,4-динитрофенильное производное, т. пл. 201° (из CH_3OH); S-бензильное производное, т. пл. 120° (из бзл.); N,S-диацетил-β-уреидоэтилмеркаптан [получен действием $(CH_3CO)_2O$], т. пл. 140—142° (из CH_3OH). Хлоргидрат (—)-хлорпсевдоэфедрина с $[\alpha]^{20}D$ —115° (*с* 5; вода) превращают действием $Na_2S_2O_3$ в (—)-$CH_3NHCH(CH_3)CH(C_6H_5)SSO_3H$ (**XIII**), выход 95%, т. разл. 150°, $[\alpha]^{20}D$ —95° (*с* 0,15; вода). XIII при действии HCl дает хлоргидрат **VIII**. К 9,5 моля хлоргидрата **VIII** в 40 *мл* 2 *М* ацетатного буфера (pH 5,2) прибавляют 62 ммоля KCN и водн. HCl до pH 6, кипятят 20 мин., подкисляют конц. HCl и прибавляют $HgCl_2$, разлагают H_2S, упаривают и остаток обрабатывают конц. р-ром KCNS, получают роданистоводородную соль (+)-2-имино-3,4-диметил-5-фенилтиазолидина (**XIV**), т. пл. 171° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +124° (*с* 5; CH_3OH); пикрат, т. пл. 121° (из воды). **XIV** получен также р-цией водн. р-ра **XIII** с KCN (30°) и осаждением KCNS; выход **XIV** 75%. 0,9 ммоля **IX** и 4,6 ммоля KCN в 30 *мл* CH_3OH нагревают 30 мин., подкисляют HCl, упаривают и экстрагируют эфиром анилид тиогликолевой к-ты и 2-фениламино-4-окситиазол, т. пл. 177° (из сп.). К р-ру 6 *г* хлоргидрата DL -β,β-тетраметилцистеина в 40 *мл* воды прибавляют р-р NH_4OH до pH 9, следы $FeCl_3$, пропускают ток воздуха и упаривают в вакууме. Выход **X** 94%. Сообщение V см. Angew. Chem., 1952, 64, 274. С. Аваева

50524. **К изучению действия цианидов на дисульфиды. Сообщение VII. Расщепление гомоцистина при действии цианидов. Шёберль, Каволь** (Zur Kenntnis der Einwirkung von Cyaniden auf Disulfide. VII. Mitteilung. Die Cyanidspaltung von Homocystin. Schöberl Alfons, Kawohl Magdalena), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2077—2079 (нем.)

При действии KCN на гомоцистин (I) происходит расщепление I с образованием гомоцистеина и α-амино-γ-роданмасляной к-ты; последняя тотчас циклизуется, образуя 2-амино-Δ^2-дигидро-1,3-тиазинкарбоновую-4 к-ту (II). Строение II подтверждается ее щел.

расщеплением (нагревание с 2 н. NaOH) до α-уреидо-γ-меркаптомасляной к-ты, выделенной в виде S-бензилового эфира, т. пл. 156° (из воды). 1,3 *г* DL-I, 5 *г* KCN, 100 *г* воды и 5 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ встряхивают 1,5 часа с нитропруссидом Na, экстрагируют эфиром и подкисляют HCl. При pH 6—7 извлекают эфиром S-бензил-DL-гомоцистеин и упариванием водн. р-ра получают II, который действием ацетата Cu переводят в Cu-соль, выход 80%. При проведении этой р-ции с H_2O_2 выход Cu-соли II 32%. Разложением Cu-соли II H_2S получают II, т. разл. 238—240°; хлоргидрат, т. разл. 197°. С. Аваева

50525. **О методах определения структуры пептидов.** **Весселн** (Über Methoden zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden. **Wessely F.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1—2, 141—158 (нем.; рез. русск., англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. Л. Ш.

50526. **Новые соединения для защиты аминогрупп при синтезе пептидов.** **Маккей, Олбертсон,** (New amine-masking groups for peptide synthesis. **McKay Frank C., Albertson Noel F.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4686—4690 (англ.)

Вместо карбобензоксипроизводных аминокислот при синтезе пептидов были испытаны другие уретаны общей ф-лы: R′NHCOOR, где R′ — остаток аминокислоты, а R — остаток *трет*-бутилового (I), *п*-метоксибензилового (II), диизопропилового (III) спиртов, циклогексанола (IV) или циклопентанола (V). Наилучшие результаты получены с V. Синтез карбоциклопентилоксихлорида (VI) из V и $COCl_2$ прост, VI может храниться на холоду несколько месяцев, удаление карбоциклопентилоксигруппы (КЦПО) происходит при помощи HBr в CH_3NO_2 менее чем за 15 мин.; при гидрогенолизе она не отщепляется. Для получения алкилхлоркарбонатов соответствующий спирт введен при 0° в 50%-ный избыток сконденсированного в охладительной смеси $COCl_2$. Через 4 часа при 20° избыток $COCl_2$ удален в вакууме. Выход 90% при загрузке в 4 моля. Кроме того замещ. аминокислоты, содержащие карбо-*трет*-бутокси (КТБО) и карбо-*п*-метоксибензокси (КПМБО)-группы были получены, минуя стадию алкилхлоркарбонатов. Были приготовлены изоцианаты эфиров аминокислот пропусканием $COCl_2$ в суспензию хлоргидрата эфира аминокислоты в кипящем толуоле до полного растворения (3—7 час.). После отгонки толуола и $COCl_2$ к изоцианату добавлен соответствующий спирт и смесь нагрета 15 мин. на водяной бане. Через 1 час (20°) эфирная группа омылена и в-ва перекристаллизованы из этилацетата. Синтез эфиров пептидов произведен по методам, описанным ранее (Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3547; Boissonnas, Helv. chim. acta, 1951, 34, 874; Wieland, Bernhard, Liebigs Ann. Chem., 1951, 572, 190). После омыления получены N-замещ. пептиды. Удаление защитных групп проводилось при помощи HBr в CH_3NO_2 за исключением пептидов метионина и триптофана, для которых был применен HCl. Даны примеры одновременного и избирательного отщепления N-защитных и эфирных групп. Получены N-замещ. аминокислоты (даны выход в %, т. пл. в °C) КТБО: глицин (гли), 56, 85—89; DL-аланин (ала), 55, 103—106; DL-метионин (мет) 80, 87—91; L-лейцин (лей) 72, 74—80; КЦПО: гли, 69, 77—80; L-аспарагин, 66, 177—179; DL-валин (вал), 75, 100—102; DL-ала, 74, 120—123; β-ала, 66, 54—58; DL-мет, 71, 111—113; γ-этил-L-глутамат, 64, 62—66; 2-фенилглицин (фен-гли) 83, 93—95; DL-серин, 62, 118—119; L-фен-ала, 58, 123—127; DL-изолей, 82, 95—99; DL-норлей, 69, 98—102; DL-2-аминопеларгиновая к-та, 87, 99—101; α,ε-дикарбоциклопентилокси-L-лизин, 75, 93—100; карбоциклогексилокси (КЦГО): гли, 80, 97—99; DL-ала, 41, 125—126; DL-мет, 60, 97—100; DL-фен-ала, 82, 105—108; КПМБО: гли, 38, 94—97; карбо-(диизопропил)-метокси-гли, 76, 80—83. Приготовлены следующие N-замещ. эфиры и амиды ди- и трипептидов (даны выход в %, т. пл. в °C) с КТБО-группой: метиловый эфир (МЭ) гли-DL-фен, 78, 89—92; МЭ фен-гли, 45, 150—152, этиловый эфир (ЭЭ) DL-фен-β-ала, 35, 102—106; МЭ DL-ала-гли, 50, 101—102; МЭ вал-гли, 72, 113—114; амид DL-вал, 39, 146—148; ЭЭ L-лей-L-лей, 48, 130—133; амид L-лей, 54, 136—140; МЭ L-лей-гли, 80, 128—131; с КЦПО-группой: МЭ гли-DL-фен, 61, 104—105; МЭ β-ала-DL-фен, 86, 102—105; МЭ DL-ала-гли, 68, 84—87; МЭ DL-вал-гли, 68, 135—136; ЭЭ L-лей-L-лей, 64, 139—140; МЭ L-вал-L-лей-гли, 88, 172—177; МЭ DL-мет-гли, 71, 78—100; МЭ L-вал-гли, 68, 149—154; циклопентиловый эфир DL-норлей-гли, 69, 101—102; МЭ L-изолей-гли, 52, 144—146; МЭ DL-норвал-гли, 66, 93—95; циклопентиловый эфир DL-норвал-гли, 63, 88—90; МЭ L-вал-L-сер, 44, 149—155; дициклопентиловый эфир L-асп-NH_2-L-глу, —, 163—167; МЭ О-ацет-L-тир-гли, 57, 143—147; циклопентиловый эфир DL-2-аминофенилацетил-гли, 84, 118—122; циклопентиловый эфир L-лей-гли, 70, 81—82; МЭ гли-гли, 62, 67—70; циклопентиловый эфир 6-аминокапроил-гли, 76, 72—75; циклопентиловый эфир L-вал-гли, 77, 132—134; циклопентиловый эфир гли-L-лей-гли, 63, 124—128; МЭ DL-изолей-DL-вал, 61, 100—111; МЭ DL-изолей-DL-сер, 63, 100—107; МЭ DL-изолей-L-гис, 44, 199—203; с КЦГО-группой: МЭ DL-фен-гли, 71, 113—115; МЭ гли-L-лей-гли, —, 158—159°. Получены следующие N-замещ. пептиды: с КТБО-группой: гли-DL-мет, 51, 138—140; гли-DL-фен, 55, 128—131; гли-DL-три, 48, 157—159; DL-фен-гли, 66, 180—181; DL-фен-β-ала, 86, 173—175; DL-мет-гли, 71, 138—141, DL-ала-гли, 72, 168—170; DL-вал-гли, 24, 132—135; гли-DL-мет, 51, 138—140; L-лей-L-лей, 68, 153—155; гли-L-лей, 71, 112—116; с КЦПО-группой: гли-DL-фен, 89, 129—131; DL-вал-гли, 75, 155—158; DL-ала-гли, 77, 158—159; L-вал-L-лей-гли, 82, 180—189; β-ала-DL-фен, 78, 140—145; DL-про-гли, 92, 190—192; DL-про-DL-фен-гли, 99, 105—143; (смесь рацематов); DL-мет-гли, 93, 150—153; L-изолей-гли, 78, 135—138; DL-норвал-гли, 72, 125—128; L-вал-L-сер, 68, 183—186; гли-β-ала-L-лей-D-тре, 44, 158—164; с КЦГО-группой: DL-фен-гли, 92, 160—161; гли-L-лей-гли, 97, 191—193; с КПМБО-группой: гли-DL-мет, 62, 137—139; DL-мет-гли, 61, 122—125; с КДИПМО [карбо-(диизопропил)-метокси] группой: гли-DL-фен, 37, 134—139. После отщепления защитных групп получены следующие пептиды: из КТБО-производных: гли-DL-мет, 92, 203—206 (разл.); гли-DL-тир, 52, 231—233 (разл.); гли-DL-фен, 40, 272—273 (разл.); DL-мет-гли, 80, 213—215 (разл.); DL-фен-гли, 91, 273—275 (разл.); DL-фен-β-ала, 38, 200—207 (разл.); DL-вал-гли, 95, 247 (разл.); DL-вал-амид. HBr, 66, 238—240 (разл.); L-лей-L-лей, 17, 270—272 (разл.); L-лей-амид. HBr, 94, 235—238 (разл.); DL-ала-гли, 91, 224—225 (разл.); из КЦПО-производных: гли-DL-фен, 73, —; DL-вал-гли, 60, —; L-вал-L-лей-гли, 56, 237—240 (разл.); DL-ала-гли, 80, 229—231 (разл.); β-ала-DL-фен, 71, 253—255 (разл.); DL-про-гли, 69, 232—236 (разл.); L-изолей-L-асп-NH_2, 57, 231—236. Из КПМБО-производных: DL-мет-гли, 45, 210—212 (разл.); гли-DL-мет, 36, 202—204 (разл.); из КЦГО-производных: гли-гли, 55, > 250; гли-L-лей-гли, —, 214—215°; DL-фен-гли, 42, 271—274; DL-фен-β-ала, 18, 206—208; из КДИПМО-производных: гли-DL-фен, 36, —. Эфиры аминокислот нагреты с соответствующими смешанными ангидридами в р-ре метанола 3—4 часа и омылены 2 *экв* NaOH. Р-ры подкислены, извлечены эфиром и вытяжки обработаны р-ром $NaHCO_3$. Подкислением водн. р-ра получены карбоалкоксиаминокислоты. Выход карбизобутокси- и карбизопропоксиглицина 30% и 20% соответственно. КТБО DL-фенилаланилглицин нагрет 4 часа с лед. CH_3COOH; к-та отогнана в вакууме, остаток при растирании с метанолом дал фенилала-

…илглицинангидрид (VII). VII получен также при нагревании фенилаланилглицилглицина 5 час. с CH_3COOH. К р-ру 19,9 *г* метил. эф. КЦПО глицилглицина прибавлено 67 *мл* уксусной к-ты, насыщ. HBr. Суспензия нагрета на водяной бане до растворения, через 25 мин. метиловый эфир глицилглицина высажен эфиром. 44 *г п*-крезола в р-ре 20 *г* NaOH в 100 *мл* воды внесены в охлажд. р-р 66 *мл* изобутилового эфира хлоругольной к-ты в 100 *мл* $CHCl_3$ (30 мин.). Через 1 час хлороформный слой сгущен в вакууме. Изобутил-4-метилфенил-карбонат перегнан при 135—142°/13—15 *мм*, выход 79%. Аналогично с 99% выходом получен изопропилфенилкарбонат. Суспензия 0,2 моля *трет*-C_4H_9ONa в 200 *мл* толуола внесена в охлажд. р-р 34,1 *г* 4-метилфенилового эфира хлоругольной к-ты в 175 *мл* C_6H_6 (45 мин.) и смесь перемешивалась 1,5 часа. Через 12 час. фильтрат упарен в вакууме. Выпавший ди-4-метилфенилкарбонат отфильтрован, из маточного р-ра (масло) при охлаждении получен *трет*-бутил-4-метилфенилкарбонат, выход 50,5%, т. пл. 48—52 (неочищ.)

Е. Каверзнева

50527. **Синтез пептидов аргинина. Цан, Диль** (Zur Synthese von Dipeptiden des Arginins. Zahn H., Diehl J. F.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 2, 85—92 (нем.)

Описан синтез этиловых и бензиловых эфиров N-карбобензокси(кбз) пептидов ω-нитро-L-аргинина (I) с глицином (II), DL-аланином (III) и DL-серином (IV), азидным (АМ) и карбодиимидным (КМ) методами; каталитич. гидрированием получены пептиды. При КМ образуются побочные N-(кбз-глицил)-N-(кбз-аланил)- и N-(кбз-серил)-N,N'-дициклогексилмочевины. Этерификацией I (спирт, насыщ. HCl) получают хлоргидрат этилового эфира I, выход 96%, т. пл. 92—94° (из сп.-эф.), R_f 0,45 в смеси *втор*-бутанол-10%-ный NH_4OH, 85:15; R_f 0,28 в смеси *втор*-бутанол-муравьиная к-та-вода, 75 : 15 : 10, $[\alpha]^{25}D$ +12,2° (*c* 1,57; CH_3OH). Метилоранжем осаждают из водн. р-ра гелиантат, т. пл. 175° (из CH_3OH). 0,07 моля I нагревают с 0,08 моля $C_6H_5SO_3H$ (V) и 30 *мл* бензилового спирта 6 час. с добавлением и одновременной отгонкой CCl_4 при 90—100°. Остаток извлекают $CHCl_3$ обрабатывают триэтиламином и пропусканием HCl (газ) превращают бензиловый эфир I в хлоргидрат (масло), R_f 0,62 в смеси *втор*-бутанол-10%-ный NH_4OH, 85 : 15; R_f 0,54 в смеси *втор*-бутанол-муравьиная к-та-вода, 75 : 15 : 10; гелиантат спекается при 212° (из CH_3OH). Из 0,25 моля IV, 0,275 моля V и 125 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ с отгонкой $C_6H_5CH_2OH$ в вакууме при т-ре < 130° и растиранием оставшегося сиропа с эфиром получают бензолсульфонат бензилового эфира IV. Последний превращен аналогично описанному выше в хлоргидрат бензилового эфира IV, выход 41%, т. пл. 159—160° (из сп.-эф.), R_f 0,68. При этом частично образуется хлоргидрат бензилового эфира DL-α-амино-β-бензилоксипропионовой к-ты, т. пл. 140—142°. Синтез эфиров кбз-пептидов АМ: 0,01 моля азида кбз-аминокислоты в эфире или этилацетате обрабатывают смесью 0,01 моля хлоргидрата этилового или бензилового эфира I и 0,01 моля триэтиламина в спирте. Смесь выдерживают 24 часа при 0° и 2—5 дней при ~ 15° р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют этилацетатом, промывают 1 н. HCl и 5%-ным $NaHCO_3$. При охлаждении из р-ра выпадает эфир кбз-пептида. Получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$): этиловый эфир кбз-глицил-L-нитроаргинина (VI), 54, 112—114 (из сп.-петр. эф.), −6,9 (*c* 1,68; CH_3OH); бензиловый эфир кбз-DL-серил-L-нитроаргинина (VII), 55, 113—115 (из сп.-петр. эф.), −7,9° (*c* 0,82; сп.); этиловый эфир кбз-DL-аланин-L-нитроаргинина (VIII) (сироп) превращают в кбз-DL-аланин-L-нитроаргинин, 59, 153—155 (из сп.-петр. эф.), +3,6° (*c* 1,93; сп.); этиловый эфир кбз-DL-серил-L-нитроаргинина (IX), 62, аморфный (из сп.-петр. эф.), −6,6° (*c* 9,54; сп.). Синтез эфиров кбз-пептидов КМ: метод А. К р-ру 0,01 моля кбз-аминокислоты в тетрагидрофуране добавляют смесь 0,012 моля хлоргидрата этилового эфира I с 0,012 моля триэтиламина в CH_2Cl_2 и 0,012 моля дициклогексилкарбодиимида (ДКД) Через 5 час (~20°) встряхивают с CH_3COOH и фильтрат сгущают в вакууме, остаток экстрагируют этилацетатом и промывают 1 н. HCl и р-ром $NaHCO_3$, выделяющийся при охлаждении эфир кбз-пептида и ацилдициклогексилмочевину разделяют кристаллизацией. Получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$): VI, 58,6, —, —, и N-(кбз-глицил)-N,N'-дициклогексилмочевина (X), 16,2, 143,5—145,5, —; VIII и N-(кбз-DL-аланил)-N,N'-дициклогексилмочевина, 25, 132—134 (из сп.-эф.), —; IX и N'-(кбз-DL-серил-N,N'-дициклогексилмочевина (XI), 23, 166—167 (из водн. сп.), —; бензиловый эфир кбз-L-нитроаргинилглицина, 54,2, 152—154 (из сп.), −13,9° (*c* 1,0; CH_3OH); бензиловый эфир кбз-L-нитроаргинил-DL-аланина, 53,3, 149—151 (из сп.), −16,8° (*c* 1,1; сп.); этиловый эфир кбз-L-нитроаргинил-DL-серина, 35, 175—177 (из ацетона-воды, 9 : 1), −5,2° (*c* 1,0; 90%-ный сп.); бензиловый эфир кбз-L-нитроаргинил-DL-серина, 58, 176—178 (из ацетона-воды, 9 : 1), −4,9° (*c* 1,0; 90%-ный сп.). Метод Б. К р-ру 0,01 моля кбз-глицина в тетрагидрофуране добавляют р-р 0,01 моля хлоргидрата этилового эфира I и 0,01 моля триэтиламина в CH_2Cl_2, затем 0,012 моля ДКД. В течение 5 дней ежедневно добавляют р-р 0,001 моля хлоргидрата этилового эфира I и 0,001 моля триэтиламина в CH_2Cl_2. Затем добавляют CH_3COOH и обработкой, по методу А, получают VI, выход 71%, и X, выход 3,6%. Метод В. В отличие от метода Б добавляют сразу 1,5-кратный избыток эфира аминокислоты. Получают VII, выход 61%, и XI, выход 17,3%. Метод Г. В качестве р-рителя применяется ацетонитрил. Получены VI, выход 67,5%, и X, выход 3,1%. Из бензиловых эфиров кбз-пептидов получают пептиды гидрированием над Pd (8—10 час.) в 10%-ном р-ре лед. CH_3COOH. Пептиды выделяют в виде ацетатов и флавианатов. Получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$): ацетат DL-аланин-L-аргинина, 72, аморфный, −2,8 (*c* 0,95; вода); дифлавианат DL-аланил-L-аргинина, —, 174—176 (из воды), —; ацетат DL-серил-L-аргинина, 65, 148—150, −16,9° (*c* 0,95; вода); ацетат L-аргинил-DL-аланина, 59, 147—148 (из CH_3OH-сп.-эф.), +12,7° (*c* 1,14; вода); ацетат L-аргинил-DL-серина, 57, аморфный, +27,3 (*c* 3,33; вода); дифлавианат L-аргинил-DL-серина, —, 164 (из воды), —. Р. К.

50528. **Синтез защищенного амида терапептида, содержащего ту же последовательность аминокислот, что у концевого карбоксила лизинвазопрессина. Роск, Стюарт, Стедман, Виньо** (Synthesis of a protected tetrapeptide amide containing the carboxyl terminal sequence of lysine-vasopressin. Roeske Roger, Stewart F. H. C., Stedman R. J., Vigneaud Vincent du), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5883—5887 (англ.)

Синтезирован этиловый эфир (ЭЭ) S-бензил-N-карбобензокси (кбз)-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (I), который превращен в S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицинамид (II) — промежуточное в-во при синтезе лизинвазопрессина. Р-р 24 *г* монохлоргидрата L-лизина в 1,5 *л* воды кипятят 2 часа с 40 *г* $CuCO_3$, к охлажд. фильтрату прибавляют 42 *г* $NaHCO_3$ и р-р 37,8 *г* тозилхлорида в 1,5 *л* ацетона и перемешивают 10 час. Выпавший Cu-комплекс [выход 74%, т. пл. 238—240° (разл.)] разлагают H_2S. Из фильтрата при pH 6 выделяют N^{ε}-тозил-L-лизин (III), выход 78%, т. пл. 237—238° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +13,6°

(*c* 3; 2 н. HCl). К р-ру 12 *г* **III** в 40 *мл* 1 н. NaOH прибавляют при 0° 8,5 *г* кбз-хлорида и 50 *мл* 1 н. NaOH (за 1 час), перемешивают 30 мин., разбавляют водой, промывают эфиром и подкисляют. Экстракцией этилацетатом выделяют N^{α}-кбз-N^{ε}-тозил-L-лизин (**IV**), выход 94%, т. пл. 85—88° (из этилацетата-гексана), $[\alpha]^{21}D$ —13,3° (*c* 1; 5%-ный $NaHCO_3$). 18 *г* **IV**, 4,2 *г* $N(C_2H_5)_3$, 4,3 *г* ЭЭ глицина и 5,3 *г* этиленхлорфосфита в 30 *мл* диэтилфосфита нагревают 1 час при 100° и прибавляют 500 *мл* воды. Осадок растворяют в 120 *мл* горячего $CHCl_3$ и высаживают гексаном ЭЭ. N^{α}-кбз-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (**V**), выход 85%, т. пл. 151,5—153,5°, $[\alpha]^{22}D$ —5,0° (*c* 1,7; хлф.). Обработкой **V** 2 *M* р-ром HBr в лед. CH_3COOH (1,5 часа, ~20°) и осаждением эфиром получают бромгидрат ЭЭ N^{ε}-тозил-L-лизилглицина, выход 90%, т. пл. 176,5—177,5° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{21}D$ +16,7° (*c* 2; вода). В суспензию 8 *г* **III** в 175 *мл* диоксана пропускают при 40° ток $COCl_2$ до растворения **III**, перемешивают несколько часов при 40°; пропускают 24 часа ток N_2, упаривают в вакууме и остаток переосаждают гексаном из р-ра в этилацетате, выход N^{ε}-тозил-L-лизин-N^{α}-карбоксиангидрида (**VI**) 86%, т. пл. 101—103° (из этилацетата-гексана); легко полимеризуется. К р-ру 3,26 *г* **VI** в 50 *мл* тетрагидрофурана прибавляют при —30° 2,03 *г* ЭЭ глицина и 1,1 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 50 *мл* $CHCl_3$. Через 3 часа при —30°, ~12 час. при 0° и 15 мин. при 40° р-р упаривают в вакууме и обрабатывают 15%-ным спирт. р-ром HCl. Выход хлоргидрата ЭЭ N^{ε}-тозил-L-лизилглицина 52%, т. пл. 204—206° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{21}D$ +18,9° (*c* 3,4; вода); обработкой р-ром K_2CO_3 переведен в ЭЭ N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (**VII**) (экстрагирован хлф.), т. пл. 86,5—88° (из этилацетат-гексана), $[\alpha]^{21,5}D$ —6,0° (*c* 2; хлф.). **VII** получен также из **V** через бромгидрат **VII**, выход 65%. **VII** в этилацетате или в спирт. NH_3 образует 3-(ω-тозиламинобутил)-2,5-пиперазиндион, т. пл. 185—187° (из сп.). 17,3 *г* S-бензил-N-кбз-L-цистеина (**VIII**), 7,8 *г* метилового эфира L-пролина, 7,6 *г* этиленхлорфосфита, 6,06 *г* $N(C_2H_5)_3$ и 35 *мл* диэтилфосфита нагревают 40 мин. при 100° и прибавляют 700 *мл* воды. Выпавшее масло обрабатывают 5%-ным $NaHCO_3$, растворяют в 200 *мл* этилацетата, промывают 5%-ным $NaHCO_3$ и 2 н. HCl и упаривают. Остаток (23,5 *г*) растворяют в 200 *мл* спирта, гидролизуют 65 *мл* 1 н. NaOH (65 мин., 25°), упаривают в вакууме, прибавляют 200 *мл* воды, промывают этилацетатом, подкисляют и экстрагируют этилацетатом и эфиром (1 : 1). Извлечением 5%-ным $NaHCO_3$ получают S-бензил-N-кбз-L-цистеинил-L-пролин (**IX**), выход 83%. Аналогично из бензилового эфира L-пролина получен **IX** с выходом 80%, $[\alpha]^{22}D$ —80,8° (*c* 3; хлф.). 5 *г* **III** этерифицируют спиртом и HCl (газом). Выход хлоргидрата ЭЭ **III** 83%, т. пл. 129—131° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{23,5}D$ +8,5° (*c* 1; вода). К р-ру 2,65 *г* N-кбз-L-пролина в 12 *мл* диэтилфосфита прибавляют 3,87 *г* хлоргидрата ЭЭ **III**, 2,17 *г* $N(C_2H_5)_3$ и 1,9 *г* *o*-фениленхлорфосфита и нагревают 1 час при 100°; прибавлением 200 *мл* воды, экстракцией этилацетатом и обычной обработкой получают ЭЭ N-кбз-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизина, выход 68%, т. пл. 122,5—123,5° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ —29,1° (*c* 1; хлф.). К р-ру 2 *г* N-кбз-L-пролина и 0,8 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 16 *мл* тетрагидрофурана прибавляют при —10° 1,1 *г* изобутилхлоркарбоната и через 5 мин. р-р 2,4 *г* **III** в 8 *мл* 1 н. NaOH. Экстракцией этилацетатом и обычной обработкой получают N-кбз-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизин, выход 47%, $[\alpha]^{21}D$ —22,6° (*c* 1; хлф.). 5,3 *г* N-кбз-L-пролина, 4,4 *г* $N(C_2H_5)_3$, 10 *г* бромгидрата **VII** и 3,8 *г* *o*-фениленхлорфосфита в 30 *мл* диэтилфосфита нагревают 1 час при 100° и обрабатывают как указано выше (очистка из водн. спирта). Выход ЭЭ N-кбз-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (**X**) 75%, т. пл. 151—151,5°, $[\alpha]^{21}D$ —56,0° (*c* 1; лед. CH_3COOH). Спирт. р-р **X** насыщают при 0° NH_3, выход N-кбз-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицинамида 70%, т. пл. 183—185° (из CH_3CN). Обработкой 10 *г* **X** 95 *мл* 2,1 *M* р-ра HBr в лед. CH_3COOH (1,5 часа) получают бромгидрат ЭЭ L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (выход 91%, осажден эфиром из р-ра в спирте), действием $N(C_2H_5)_3$ в этилацетате его переводят в ЭЭ L-пропил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина (**XI**), выход 78%, т. пл. 81—84° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —32,5° (*c* 2,49; сп.). 802 *мг* **XI**, 651 *мг* S-бензил-N-*n*-нитро-кбз-L-цистеина, 7 *мл* диэтилфосфита и 0,62 *мл* тетраэтилпирофосфита нагревают 50 мин. при 100° и после обычной обработки получают ЭЭ S-бензил-N-*n*-нитро-кбз-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглицина, выход 59,7%, т. пл. 114—117° (из водн. сп.), $[\alpha]^{24}D$ —20,1° (*c* 3; хлф.). Аналогично из 8 *г* бромгидрата **XI**, 4,8 *г* **VIII**, 3,1 *г* $N(C_2H_5)_3$, 2,6 *г* *o*-фениленхлорфосфита в 30 *мл* диэтилфосфита получен **I**, выход 59%, т. пл. 110—112° (из сп.), $[\alpha]^{21,5}D$ —25,5° (*c* 3; хлф.). Также из 6,8 *г* **IX** и 7,13 *г* бромгидрата **VII**, в 35 *мл* диэтилфосфита, 2,12 *мл* $N(C_2H_5)_3$ и 4,05 *мл* триэтилпирофосфита получен **I** с выходом 48%. 9 *г* бромгидрата **XI** перемешивают с 1,6 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 20 *мл* тетрагидрофурана, фильтрат обрабатывают 5,4 *г* **VIII** и 3,6 *г* N,N′-дициклогексилкарбодиимида (6 час.), фильтруют, упаривают, растворяют в воде и экстрагируют этилацетатом **I**, выход 81%. Обработкой спирт. р-ра **I** NH_3 (0°; 2 дня при ~20°) получен S-бензил-N-кбз-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозиллизилглицинамид (**XII**), выход 90%, т. пл. 101—104° (из этилацетата-гексана), $[\alpha]^{21}D$ —27,6° (*c* 1; хлф.). **XII** действием 2 *M* р-ра HBr в лед. CH_3COOH (1 час, ~ 20°) переведен в бромгидрат **II** (осажден эфиром); обработкой р-ром K_2CO_3 и экстракцией $CHCl_3$ его превращают в **II**, выход 95%, гигроскопичен, $[\alpha]^{21}D$ —21,3° (*c* 1; сп.); —13,6° (*c* 2; хлф.). **I** дает с кбз-хлоридом **XII**, выход 75%. С. Аваева

50529. **Пептиды с чередованием аминокислот, аналогичным фиброину. Цан, Шнабель** (Peptide mit Fibroin-Sequenzen. Zahn Helmut, Schnabel Eugen), Liebigs Ann. Chem., 1957, **605**, № 1–3, 212—232 (нем.)

Азидным методом синтезированы, физикохимически и рентгенографически исследованы три-, тетра- и пентапептиды с чередованием аминокислот подобным фиброину (см. РЖХим. 1958, 32625). Смеси рацематов, образующиеся при синтезе пептидов из рацемич. аминокислот, разделены фракционной кристаллизацией на соответствующие рацематы. Азиды всех карбобензокси (кбз) пептидов получены одним методом. Р-р эфира кбз-пептида в миним. кол-ве абс. спирта смешивали с 2 молями гидразингидрата и оставляли на 24 часа при ~20°. Азидирование проводили в водно-кислотной смеси, азиды извлекали в эфир, этилацетат или смесь обоих р-рителей и в этих р-рах вели синтез. Азиды кбз-трипептидов применялись в виде суспензии. Глицил-DL-аланин (**I**) синтезирован омылением этилового эфира *N*-кбз-глицил-DL-аланина (см. ссылку выше; Goldschmidt, Wick, Liebigs Ann. Chem.; 1952, 575, 217) с последующим гидрированием над Pd-чернью. Выход **I** 95%. т. пл. 233—235° (разл.; из водн. сп.), R_f в смеси *втор*-C_4H_9OH-HCOOH-H_2O (SBA) (75 : 15 : 10) 0,30, в смеси фенол-вода 0,51. Из гидразида кбз-глицина (через азид) и гидразид DL-аланина (выход 68%, т. пл. SBA 0,12) в этилацетате через 3 дня получают гидразид кбз-глицил-DL-аланина (**II**) (выход 27%, т. пл. 168—174°) и гидразид $N_{\alpha}N_{\omega}$-*бис*-(кбз-глицил)-DL-аланина (выход 48%, т. пл. 194—196°). DL-аланил-глицин (**III**) получают из кбз-DL-аланилглицина каталитич. гидрированием. Выход **III** 98%, т. разл. 237°. R_f в

SBA 0,29, в смеси фенол-вода 0,55. Метиловый эфир кбз-глицил-DL-серина (IV) получают азидным методом [выход 59%, т. пл. 65—66° (из этилацетата)] и с PCl_5 (выход 19%). IV омыляют 1 н. NaOH в водно-метанольном р-ре 30 мин. и подкисляют 1 н. HCl, выход кбз-глицил-DL-серина 76%, т. пл. 108—110° (из воды); каталитич. гидрированием получают глицил-DL-серин (V), выход V, 95%, т. пл. 198° (из водн. сп.), R_f в SBA 0,14 в смеси фенол-вода 0,24. Аналогично получены (указаны выход в %, т. пл. в °С, р-рители, R_f в SBA и в смеси фенол-вода): метиловый эфир кбз-DL-серилглицина, 59,109—111, водн сп., —, —; кбз-DL-серилглицин, 36, 160—161, этилацетат, —, —; DL-серилглицин, 78, 211—214, — 0,24, 0,42; этиловый эфир кбз-DL-серил-DL-аланина, 66, 98—100, этилацетат, —, —; кбз-DL-серил-DL-аланин, 44, 153—155, вода, —, —; DL-серил-DL-аланин, 73, 202—203, водн. сп., 0,27, 0,39; глицил-DL-серилглицин, 98, —, водн. сп., 0,05, 0,24; глицил-DL-аланилглицин, 96, —, водн. сп., 0,11, 0,48; DL-аланилглицил-DL-аланин, 92, 228—230 (разл.), —, 0,24, 0,76; DL-серилглицил-DL-аланин, 95, 224—225 (разл.), водн. сп., 0,13, 0,45; DL-серил-DL-аланилглицин, 93, 237 (разл.), водн. сп., 0,11, 0,43; гидразид кбз-глицил-DL-серина, 73, 200—201, метанол, —, —,; бензиловый эфир кбз-глициц-DL-серилглицина, 60, 165—167, метанол, —, —; этиловый эфир кбз-глицил-DL-аланилглицина, 76, 138—139, метанол, —, —; кбз-глицил-DL-аланилглицин, 53, 158—159, метанол, —, —; этиловый эфир кбз-DL-аланилглицил-DL-аланина, 61,149—151, метанол —, —; кбз-DL-аланилглицил-DL-аланин, 30,159—161, вода, —, —; бензиловый эфир кбз-DL-аланилглицил-DL-аланина,45, 149—150, метанол, —, —; кбз-DL-серилглицил-DL-аланин, —, 176—178, этилацетат, —, —; бензиловый эфир кбз-DL-серилглицил-DL-аланина, 46,131—132, этилацетат и метанол, —, —; гидразид кбз-DL-серил-DL-аланина, 86, 178—180, т-ра плавления диастереоизомера 228—230°, метанол, —, —; бензиловый эфир кбз-DL-серил-DL-аланилглицина, 77, 157—158, метанол, —, —. Бензиловый эфир кбз-DL-аланилглицил-DL-аланина (VI) получают: а) при смешивании этилацетатного р-ра азида кбз-глицил-DL-аланилглицина (т-ра плавления гидразида 161—162°) и р-ра бензилового эфира DL-аланина в $CHCl_3$. Выпадает рацемат A VI с выходом 31,5%, т. пл. 180—182° (из метанола). Из маточного р-ра выделяют рацемат В VI с выходом 37%, т. пл. 143—145° (из метанола); б) из бензилового эфира кбз-глицил-DL-аланина (т. пл. 83—84°) и бромгидрата бензилового эфира глицил-DL-аланина (т. пл. 170—172°). Выход рацемата А 26%, рацемата В 30%. Обработкой спирт. р-ра рацемата А VI гидразингидратом (20 час. 20°) получают гидразид рацемата А с выходом 82%, т. пл. 188—190° (из водн. метанола). Аналогично из рацемата В VI получают гидразид рацемата В (выход 92%, т. пл. 205—206°). Гидрированием VI с Pd-чернью (3 часа, 50°) в р-ре метанола с несколькими каплями CH_3COOH получают глицил-DL-аланилглицил-DL-аланин — рацемат А с выходом 98%, т. пл. 259—260 (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,18, в смеси фенол-вода 0,75; рацемат В с выходом 95%, т. пл. 240—242° (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,20, в смеси фенол-вода 0,77. Аналогично из бензилового эфира кбз-DL-аланилглицил-DL-аланилглицина получают гидразиды: рацемат А с выходом 92%, т. пл. 214—216° (из воды), и рацемат В с выходом 54%, т. пл. 201—204° (из метанола и воды), а при каталитич. гидрировании тетрапептид—DL-аланилглицил-DL-аланилглицин—рацемат А [выход 98%, т. пл. 260—261° (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,21, в смеси фенол-вода 0,80] и рацемат В [выход 97%, т. пл. 256—257° (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,28, в фенол-воде 0,81]. Бензиловый эфир кбз-DL-аланилглицина [выход 54%, т. пл. 108—110° (из ацетона + CH_3OH)] превращают в бромгидрат бензилового эфира DL-аланилглицина (VII) (т. пл. 140 — 143° (из абс. сп. + эф.), выход 86%, R_f в SBA 0,69], р-р бензилового эфира (из VII) в смеси $CHCl_3$-этилацетат приливают к азиду кбз-DL-серилглицина. Выкристаллизовывается бензиловый эфир кбз-DL-серилглицил-DL-аланилглицина—рацемат А с выходом 32%, т. пл. 165° (из метанола), а из маточного р-ра выделяют рацемат В с выходом 11%, т. пл. 176—177° (из метанола). При гидрировании получают DL-серилглицил-DL-аланилглицин: рацемат А с т. пл. > 320°, R_f в SBA 0,09, в смеси фенол-вода 0,57; рацемат В с выходом 81%, т. пл. 228—230° (из водн. сп.), Rf в SBA 0,11, в смеси фенол-вода 0,59. Из гидразида кбз-глицил-DL-аланилглицина и бензилового эфира DL-аланилглицина получают бензиловый эфир кбз-глицил-DL-аланилглицил-DL-аланилглицина (VIII) с выходом 40%, который кристаллизуют из метанола и водн. метанола. Выход рацемата А 27,5%, т. пл. 219—221°, рацемата В 12,5%, т. пл. 183—185°. Получены соответственно гидразиды: рацемат А (т. пл. 242—244°) и рацемат В, т. пл. 223—226°. При каталитич. гидрировании VIII получены рацематы глицил-DL-аланилглицил-DL-аланилглицина: рацемат А с выходом 81%, т. пл. 233—235° (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,07, в смеси фенол-вода 0,80, и рацемат В с выходом 64%, т. пл. 213—216° (разл.; из водн. сп.), R_f в SBA 0,12, в смеси фенол-вода 0,83. Из гидразида кбз-DL-серилглицина и бензилового эфира DL-аланилглицил-DL-аланина (т. пл. 224—226°) получают бензиловый эфир кбз-DL-серилглицил-DL-аланилглицилаланина (IX) с выходом 48%, который кристаллизацией из водн. метанола разделяют на рацематы: рацемат А, т. пл. 222—223°, и рацемат В, т. пл. 169—174°. Из IX получают гидразиды с т. пл. 224—225° и 211—213°. Гидрированием получают DL-серилглицил-DL-аланилглицил-DL-аланин—рацемат А с выходом 91%, т. пл. 248—253° (из водн. сп.), R_f в SBA 0,09, в смеси фенол-вода 0,76. Е. Чаман

50530. **Циклопептиды. II. Синтез циклических олигопептидов ε-аминокапроновой кислоты; выяснение строения циклических соединений поликапролактама. Роте, Куниц** ((Cyclische Peptide. II. Synthese cyclischer Oligopeptide der ε-Aminocapronsäure Konstitutionsaufklärung der ringförmigen Bestandteile von Polycaprolactam. Rothe Manfred, Kunitz Friedrich-Wilhelm), Liebigs Ann. Chem., 1957 609, № 1—3, 88—102 (нем.)

Описан синтез циклоди-, три-, тетра-, пента- и гексапептидов ε-аминокапроновой к-ты (I), представляющих интерес для выяснения структуры низкомолекулярных соединений, образующихся при поликонденсации капролактама и для выяснения механизма этой р-ции. В синтезе циклопептидов I используют карбобензокси (кбз)-защиту и тиофеноловые и нитрофениловые эфиры; применяют метод смешанных ангидридов и карбодиимидный метод. Кбз-группу удаляют HBr в лед. CH_3COOH; эфир бромгидрата пептида циклизуют в диметилформамиде (ДМФ) с прибавлением триэтиламина. Кбз-ε-аминокапроновая к-та (II) получена из 0,5 моля кбз-хлорида и 0,5 моля I в 250 *мл* 4 н. NaOH, т. пл. 57—58° (из эф. или этилацетата-петр. эф.), выход 80%. Вместо I можно кипятить (30 мин.) эквимолярные кол-ва капролактама и 4 н. NaOH. Хлоргидрат ε-аминокапронилхлорида (III) получен при медленном добавлении к 0,02 моля I в 70 *мл* CH_3COCl 0,02 моля PCl_5. Р-р встряхивают (2 часа), охлаждают и осторожно смешивают с эфиром; выход III 87%. ε-аминокапронилтиофенолхлоргидрат (IV): 10 *г* III нагревают с 40 *г* тиофенола при 40° 12 час. Р-р осторожно обрабатывают 200 *мл* эфира. После

стояния на холоду выделяется **IV**, выход 50%, т. пл. 81° (из ацетона или CH_3OH). Кбз-ди-ε-аминокапроновая к-та (**V**): к 0,08 моля **II** и 0,084 моля безводн. триэтиламина в 200 *мл* абс. тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляют при сильном встряхивании (—12°) 0,084 моля $ClCOOC_4H_9$-*изо*- (**VI**) в 10 *мл* ТГФ. Встряхивают при —5° 20 мин., к суспензии прибавляют р-р 0,08 моля **I** и 3,2 *г* NaOH в 100 *мл* воды (<0°), встряхивают 30 мин. при —5° и 2,5 часа при ~20° и оставляют 30 мин. при 50°. Р-р (pH 7,8) выпаривают в вакууме досуха, растворяют в 600 *мл* воды с прибавлением небольшого кол-ва 2 н. NaOH, извлекают эфиром и водн. р-р медленно вливают при размешивании в 80 *мл* 2 н. HCl. Осадок растворяют в 150 *мл* ТГФ, выпаривают в вакууме досуха, перекристаллизовывают из 150 *мл* этилацетата, кипятят с абс. эфиром для отделения кбз-мономера; выход **V** 83%, т. пл. 105°. Ди-ε-аминокапроновая к-та (**VII**): 0,02 моля **V** смешивают с 75 *мл* 10%-ной HBr в лед. CH_3COOH. Через 12 час. растирают с абс. эфиром и отсасывают с предохранением от влаги; бромгидрат, т. пл. 120—121°. Р-р последнего в 10 *мл* воды смешивают с 150 *мл* ацетона, при размешивании прибавляют по каплям конц. NH_3 и осадок промывают ацетоном; выход **VII** 80%, т. пл. 198° (из водн. ацетона). Кбз-ди-ε-аминокапронилтиофенол (**VIII**): а) 0,04 моля **V** и 0,042 моля триэтиламина в 150 *мл* ТГФ при —12° смешивают с 0,042 моля **VI** и после 20 мин. встряхивания при —5° прибавляют 0,04 моля тиофенола в 20 *мл* ТГФ. Добавляют триэтиламин до pH 8, встряхивают 2 часа (~20°), фильтруют и выпаривают в вакууме досуха; выход **VIII** 81%, т. пл. 86—87° (из 80%-ного CH_3OH). б) К р-ру 0,02 моля **V** и 0,02 моля тиофенола в 40 *мл* абс. ТГФ прибавляют при размешивании р-р 0,022 моля дициклогексилкарбодиимида в 10 *мл* ТГФ. Через 12 час. отделяют дициклогексилмочевину (98%) и выделяют **VIII**, как описано выше; выход **VIII** 89%, т. пл. 86—87°. Кбз-ди-ε-аминокапронил-*п*-нитрофенол (**IX**): а) Методом смешанных ангидридов, как описано при **VIIIа**; Выход **IX** 62,5%, т. пл. 106° (из 70%-ного CH_3OH). б) 0,04 моля **V** переводят в хлорид к-ты, прибавляя 10 *мл* $SOCl_2$ при 0°, через 2 часа избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* $CHCl_3$ и при —10° при размешивании прибавляют к р-ру 0,04 моля *п*-нитрофенола и 10 *мл* триэтиламина в 100 *мл* ТГФ, встряхивают 30 мин. при ~20° и р-ритель отгоняют в вакууме; выход **IX** 30%. в) При карбодиимидном методе получают **IX** с выходом 62%, т. пл. 111° (из 70%-ного CH_3OH). Кбз-ди-ε-аминокапронил-2,4-динитрофенол (**X**): аналогично **VIII** (а), выход **X** 55%, т. пл. 74° (из CH_3OH, 30°); (б) выход **X** 30%. Ди-ε-аминокапронилтиофенолбромгидрат (**XI**): тонкоразмельченный, высушенный над P_2O_5 **VIII** заливают 10-кратным кол-вом 15%-ной HBr в лед. CH_3COOH, через 12 час. отделяют **XI** и остаток **XI** осторожно высаживают из р-ра эфиром; выход **XI** колич., т. пл. 112°. Аналогично получены ди-ε-аминокапронил-*п*-нитрофенолбромгидрат, т. пл. 115—118°; ди-ε-аминокапронил-2,4-динитрофенолбромгидрат. Циклодипептид ε-аминокапроновой к-ты (**XII**): 698 *мг* **XI** в 1680 *мл* абс. ДМФ (0,001 *М*) и 0,26 *мл* безводн. триэтиламина кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, остаток кипятят с 50 *мл* воды (10 мин.), фильтрат обесцвечивают углем и сгущают в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* горячей воды и оставляют на 2 дня; выход **XII** 51% (перекристаллизов. из воды). Возгоняется количественно при 240°, т. пл. 348°. При проведении р-ции в 0,008 *М* р-ре выход **XII** 14%, в 0,004 *М* р-ре 35%, в 0,002 *М* р-ре 43%. Циклизация бромгидрата *п*-нитрофенилового эфира в 0,001 *М* р-ре кипящего ДМФ дает **XII** с выходом 52%; в 0,002 *М* р-ре (8 час., 100°) выход 27%, в пиридине при кипячении 3 часа 0,002 *М* р-ра 26%, после 8 час. при 100° 29%. Применение бромгидрата 2,4-динитрофенилового эфира дает от 47 до 24% выхода в ДМФ, 30% в кипящем пиридине, 16% при 8-дневном стоянии в пиридине (0,002 *М*), 20% **XII** при 14-дневной р-ции. Кбз-три-ε-аминокапроновая к-та (**XIII**) получена как **V**, выход **XIII** 76%, т. пл. 134—135° (из сп.). Три-ε-аминокапроновая к-та (**XIV**): выход **XIV** 95%, т. пл. 203° (водн. ацетон). Кбз-три-ε-аминокапронилтиофенол (**XV**): а) 0,04 моля **XIII** в 500 *мл* ДМФ, 0,042 моля триэтиламина и 0,042 моля **VI** переводят в смешанный ангидрид (—5°) и через 20 мин. смешивают с 0,04 моля тиофенола в 20 *мл* ДМФ. Прибавляют триэтиламин до pH 8, размешивают 2 часа (~20°), выпаривают в вакууме досуха и извлекают водой; выход **XV** 87%, т. пл. 126° (из водн. CH_3OH). б) Смешанный ангидрид из 0,01 моля **II** в 70 *мл* ТГФ (0°) смешивают с р-ром 0,01 моля **XI** в 50 *мл* абс. ДМФ и 0,01 моля триэтиламина. Обработка и выход как при (а). Три-ε-аминокапронилтиофенолбромгидрат (**XVI**) получают из **XV** с 15-кратным кол-вом 10%-ной HBr в лед CH_3COOH. Обработка как при **XI**. Выход **XVI** колич. Циклотрипептид ε-аминокапроновой к-ты (**XVII**): 1,0 *г*, **XVI** в 1500 *мл* ДМФ с 0,3 *мл* триэтиламина кипятят 1 час, упаривают в вакууме досуха, остаток кипятят с 50 *мл* воды, фильтруют и обрабатывают углем. Хлоргидрат триэтиламина и пептиды отделяют на ионообменнике (вофатит KPS 200 и L150) и р-р сгущает в вакууме досуха; выход **XVII** 18%, т. пл. 244° (из ДМФ). Кбз-тетра-ε-аминокапроновую к-ту (**XVIII**) получают из смешанного ангидрида, 0,03 моля **XIII** в 375 *мл* ДМФ и 0,03 моля **I** и 0,03 моля NaOH в 50 *мл* воды; выход **XVIII** 83% (из сп.). После экстракции ТГФ т. пл. 152° (из ТГФ). Аналогично сочетают **V** с **VII**, неизмененную **V** отделяют этилацетатом. Тетра-ε-аминокапроновую к-ту (**XIX**) получают из **XVIII** с 20-кратным кол-вом 10%-ной HBr в лед. CH_3OOH; выход **XIX** 87%, т. пл. 203—204° (водн. ацетона). Кбз-тетра-ε-аминокапронилтиофенол (**XX**) получают из 0.01 моля **V** и 0,01 моля **XI**, аналогично **XV**; выход **XX** 64%, т. пл. 162° (из CH_3OH). Тетра-ε-аминокапронилтиофенолбромгидрат (**XXI**) получают при смешивании **XX** с 20-кратным кол-вом 10%-ной HBr в лед. CH_3COOH; выход **XXI** колич. Циклотетрапептид ε-аминокапроновой к-ты (**XXII**): 678 *мг* **XXI** в 2110 *мл* ДМФ (0,0005 *М*) с 0,02 *мл* триэтиламина кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель в вакууме и остаток кипятят с 50 *мл* воды. Из фильтрата при стоянии несколько дней выпадает **XXII**, выход 45%, т. пл. 256—257° (из воды). В 0,002 *М* р-ре выход **XXII** 14%, в 0,001 *М* р-ре 36%. Кбз-пента-ε-аминокапронилтиофенол (**XXIII**) получают из 0,01 **XIII** в 125 *мл* ДМФ аналогично **XX**; выход **XXIII** 68%, т. пл. 175° (из сп.). Пента-ε-аминокапронилтиофенолбромгидрат (**XXIV**) получен аналогично **XXI**. Циклопентапептид ε-аминокапроновой к-ты (**XXV**): при кипячении 2 часа 790 *мг* **XXIV** и 0,18 *мл* триэтиламина в 2100 *мл* ДМФ (0,0005 *М*) и обработке как при тетрамере, выход **XXV** 52%, т. пл. 254° (из воды). В 0,001 *М* р-ре получают **XXV** с выходом 37%, в 0,00067 *М* р-ре с выходом 43%. Кбз-гекса-ε-аминокапроновую к-ту (**XXVI**) получают из 0,01 моля **XIII** и 0,01 моля **XIV** через смешанный ангидрид, аналогично **XIII**; выход **XXVI** 64%, т. пл. 175° (из сп.). Гекса-ε-аминокапроновая к-та (**XXVII**): 0,0012 моля **XXVI** обрабатывают 30 *мл* 10%-ной HBr в лед. CH_3OOH. Р-р бромгидрата в 100 *мл* воды осаждают конц. NH_3; выход **XXVII** 77%, т. пл. 205—206° (из воды). Кбз-гекса-ε-аминокапронилтиофенол (**XXVIII**) получают из 0,01 моля **XIII** в 125 *мл* ДМФ и 0,01 моля **XIV**, аналогично **XX**; выход **XXVIII** 59%, т. пл. 189° (из сп.). Аналогичным путем из 0,05 моля **XVIII** получают **XXVIII** с выходом 54%. Гекса-ε-кап-

ронилтиофенолбромгидрат (XXIX) получают аналогично XXI. Циклогексапептид ε-аминокапроновой к-ты (XXX): 0,4 *г* XXIX и 0,1 *мл* триэтиламина в 2500 *мл* ДМФ (0,0002 *М*) кипятят 5 час., остаток после упаривания растирают с ацетоном, отсасывают и растворяют в 50 *мл* CH_3OH. Пептиды отделяют «вофатитами», выход XXX 16%, т. пл. 259—260° (из CH_3OH). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 4056; см. также РЖХим, 1957, 23312.

Д. Морозова

50531. Синтезы в изучении нуклеотидов. Тодд (Synthesis in the study of nucleotides. Todd Alexander), Chemistry and Industry, 1958, № 7, 170—176 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв.

Л. А.

50532. Синтезы возможных противораковых средств. VI. Использование О-бензоильной защитной группы для синтезов 6-хлорпуриновых нуклеозидов. Бейкер, Хьюсон, Томас, Джонсон (Synthesis of potential anticancer agents. VI. Use of O-benzoyl blocking group for synthesis of 6-chloropurine nucleosides. Baker B. R., Hewson Kathleen, Thomas H. Jeanette, Johnson James A., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 954—959 (англ.)

Для синтеза 6-хлорпуриновых нуклеозидов использованы О-бензоилированные сахара. C_6H_5CO-группа снимается действием NH_3 в CH_3OH. Из хлормеркур-6-хлорпурина (I) и 2,3,4-три-О-бензоил-α-L-рамнопиранозил бромида (II) получен 6-хлор-9-α-L-рамнопиранозилпурин (III), из I и 2,3,5-три-О-бензоил-α-L-рамнофуранозил хлорида (IV) 6-хлор-9-α-L-рамнофуранозилпурин (V), из I и 2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил хлорида (VI) 6-хлор-9-β-D-рибофуранозилпурин (VII). К р-ру 7,38 *г* HgCl в 100 *мл* 50%-ного спирта добавили 4,2 *г* 6-хлорпурина и медленно при перемешивании прилили 10 *мл* 10%-ного NaOH, выход I 97%. Смесь 7,4 *г* I и 3,5 *г* целита в 350 *мл* ксилола высушили азеотропной перегонкой и кипятили 2 часа с 9,4 *г* II в 100 *мл* ксилола, фильтрат упаривали в вакууме, остаток растворили в $CHCl_3$, промыли 30% р-ром KJ и водой и упарили, выход неочищ. три-О-бензоил-III (VIII) 11,2 *г*. Размешивали при 0° 6,2 *г* VIII в 200 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3, до растворения, выдержали 20 час. при 3° и упарили в вакууме. Остаток извлекли смесью $CHCl_3$ и воды, из водн. слоя упариванием выделили 3,08 *г* неочищ. III. III очищали хроматографией на колонке с целитом 545, р-ритель этилацетат, насыщ. водой. Из 108 *мг* неочищ. III получено 42 *мг* стекловидного в-ва с т. пл. 164—165° (разл.), выход III 41%. Р-р 2,89 *г* неочищ. III в 15 *мл* воды извлекли 4 раза 15 *мл* C_4H_9OH, упарили в вакууме, остаток растворили в метилэтилкетоне с добавлением небольших кол-в спирта и воды, обесцветили норитом и упарили, выход III 0,761 *г*, т. пл. 172—174°, $[\alpha]^{26}D$ −62° (*с* 1,17; вода). К р-ру 9,79 *г* 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-L-рамнофуранозы в 8 *мл* CH_3COCl добавили 300 *мл* насыщ. эфирного р-ра HCl; через 3 дня (30°) упарили р-ритель, добавили C_6H_6 и снова упарили; образовавшийся IV растворили в 70 *мл* ксилола и прибавили к смеси 7,4 *г* I, 3,7 *г* целита и 350 *мл* ксилола. После обработки, аналогичной вышеописанной, получили 82% неочищ. V. Из 111 *мг* этого препарата после разделения на колонке с целитом получили 48 *мг* (33%) V, стекловидная масса, $[\alpha]^{26}D$ −42° (*с* 0,21; вода). Из 1,8 *г* 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозида (IX) аналогично IV получили VI, которое растворили в 10 *мл* ксилола и обработали 1,51 *г* I, выход три-О-бензоил-VII 2,47 *г*. После обработки три-О-бензоил-VII NH_3 в CH_3OH получен VII с выходом 33%, т. пл. 180—182° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ −45° (*с* 0,79; вода). Приведены данные УФ- и ИК-спектров для III, V и VII. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 28811.

А. Юркевич

50533. Синтезы возможных противораковых средств. VII. Нуклеозиды — производные L-рамнопиранозы. Бейкер, Хьюсон (Synthesis of potential anticancer agents. VII. Nucleosides derived from L-rhamnopyranose. Baker B. R., Hewson Kathleen), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 959—966 (англ.)

Описан синтез ряда нуклеозидов — производных L-рамнопиранозы. 9-α-L-рамнопиранозиладенин (I) получен двумя способами: 1) из 2,3,4-три-О-бензоил-α-L-рамнопиранозил-6-хлорпурина (II) (получение II см. пред. реф.) и 2) из хлормеркур-6-бензамидопурина (III) и 2,3,4-три-О-бензоил-α-L-рамнозилбромида (IV). 2,6-диамино-9-(α-L-рамнопиранозил)-пурин (V) получен по схеме: 2,6-диаминопурин (VI) → 2,6-диацетамидопурин (VII) → хлормеркур-2,6-диацетамидопурин (VIII) → 2,6-диацетамидо-9-(2′,3′,4′-три-О-бензоил-α-L-рамнопиранозилпурин (IX) → V. При повторном ацетилировании VII образуется смесь VII и 2,6-диацетамид-9-ацетилпурина. Аналогично I и V получены 1-α-L-рамнопиранозилтимин (X) и 1-α-L-рамнопиранозилцитозин (XI). Из I и 6-хлор-9-(α-L-рамнозил)-пурина (XII) при обработке 0,1 н. NaOH образуется 4,5-диамино-6-хлорпиримидин-N^5-рамнозид, при обработке $NaNO_2$ и CH_3COOH 9-α-L-рамнопиранозилгипоксантин (XIII). Гидрированием из XII получен 9-α-L-рамнопиранозилпурин (XIV) 2 *г* II обрабатывали 70 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH (насыщ. при 5°) до растворения (2—4 часа), затем нагревали в автоклаве (10 час. при 100°) и упаривали в вакууме, остаток обрабатывали смесью воды и $CHCl_3$ (1 : 1), водн. слой упаривали в вакууме досуха и остаток, растворенный в CH_3OH превратили в пикрат I (XV), т. пл. 214—216° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ −32° (*с* 0,66; 50%-ный водн. диметилформамид); содержит примесь пикрата аденина. Разлагали XV смолой дауекс-1 (Cl-форма), р-р упаривали и растиранием остатка с абс. спиртом выделяли хлоргидрат I, выход 44%, т. пл. 170—171° (разл.), $R_{ад}$ 0,56 (бутанол-вода), 0,72 (бутанол-вода-CH_3COOH, 4 : 5 : 1). Смесь 3,94 *г* III, 3,82 *г* целита в 170 *мл* ксилола и 4,12 *г* IV в 50 *мл* ксилола нагревали 2 часа и обрабатывали, как описано в предыдущем сообщении. Полученное в-во (5,82 *г*) кипятили 30 мин. с 50 *мл* CH_3OH и 5 *мл* 1 н. CH_3ONa, нейтрализовали 0,25 *мл* CH_3COOH, упаривали в вакууме, обрабатывали, как описано выше, и выделяли I в виде пикрата; выход 43%. Из VI кипячением с $(CH_3CO)_2O$ получен VII с 77%-ным выходом, т. пл. 285—289° (разл.; из воды). Из 5,45 *г* HgCl и 4,72 *г* VII получен обычным путем VIII, выход колич. Аналогично из 2 *г* VIII и 2,06 *г* IV получен IX, выход 32%, т. пл. 239—242° (из хлф.), $[\alpha]^{26}D$ +33° (*с* 1,0; хлф.). Из 770 *мг* IX после обработки метилатом натрия выделен в виде пикрата V, выход 95%, разлагается при 223—234°, который был разложен смолой дауекс-1(CO_3-форма). V очищен кристаллизацией из ацетона, выход V 74%. $R_{ад}$ 0,23 (бутанол-вода), т. пл. 198° (разл.; из водн. ацетона), в-во содержит кристаллизационный ацетон; $[\alpha]^{26}D$ −75° (*с* 0,75; вода). Р-р 516 *мг* IX в 5 *мл* метилцеллосольва обрабатывали 10 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH (16 час., 3°), выход 2-ацетамидо-6-амино-9-α-L-рамнопиранозилпурина (XVI) 94% (из водн. гидрата) $R_{ад}$ 0,57, т. пл. 155—160°, $[\alpha]^{26}D$ −86° (*с* 0,94; вода). При обработке IX *н*-бутиламином в CH_3OH (кипячение 6 час.) получен XVI, выход 55%. Конденсацией 1,5 *г* дитиминилртути и 3,23 *г* IV получено 3,63 *г* неочищ. 1-(2′,3′,4′-три-О-бензоил-α-L-рамнопиранозил)-тимина (XVII). Обработкой 3,6 *г* XVII р-ром CH_3ONa получено после разделения на колонке с целитом-545 53%, XI, $R_{ад}$ 1,03; $[\alpha]^{26}D$ −40° (*с* 0,82; вода). Аналогично из 1,05 *г* N-ацетилцитозинртути и 3,23 *г* IV получен 21% XII,

$R_{ад}$ 0,39. Действие на **XII** $NaNO_2$ в разб. CH_3COOH приводит к образованию 1-α-L-рамнопиранозилурацила, $R_{ад}$ 0,77. Аналогично из 300 *мг* хлоргидрата **I** и $NaNO_2$ в CH_3COOH получено 83% аморфного **XIII**, т. пл. 148—153° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ —70° (*c* 0,54; вода), $R_{ад}$ 0,39. Р-р 400 *мг* **XII** в 10 *мл* воды обесцвечивали 40 *мг* угля, к фильтрату добавляли 56 *мг* MgO и гидрировали над 136 *мг* 5%-ным Pd/C при атмосферном давлении, р-ритель упаривали и остаток разделяли на колонке целит-545. Выход **XIV** 83%, $R_{ад}$ 0,93, $[\alpha]^{26}D$ —68° (*c* 0,39; вода). Все полученные препараты оказались неактивными против аденокарциномы 755. Приведены УФ- и ИК-спектры полученных соединений. А. Юркевич

50534. Синтезы возможных противораковых средств. VIII. Нуклеозиды — производные L-рамнофуранозы. Бейкер, Хьюсон (Synthesis of potential anticancer agents. VIII. Nucleosides derived from L-rhamnofuranose. Baker B. R., Hewson Kathleen), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 966—971 (англ.)

Описан синтез нуклеозидов — производных L-рамнофуранозы по методике, приведенной в предыдущем сообщении (см. пред. реф.). 1,2,3,5-тетра-О-бензоил-L-рамнофураноза (**I**) получена по схеме: L-рамноза (**II**) → 2,3-О-изопропилиден-L-рамнофураноза (**III**) → 2,3-О-изопропилиден- 1,5-ди-О-бензоил- L-рамнофураноза (**IV**) → 5-О-бензоил-L-рамнофураноза (**V**) → **I**. Действием HBr **I** превращен в 2,3,5-три-О-бензоил-L-рамнофуранозилбромид (**VI**), последний обработкой $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-L-рамнофуранозу (**VII**). из **I** обычным путем получен 2,3,5-три-О-бензоил-L-рамнофуранозилхлорид (**VIII**), загрязненный бензойной к-той (**IX**), которая, по данным авторов, не мешает конденсации ацилгалогенидов сахаров с хлормеркурпуринами. Из **VIII** и хлормеркур-6-бензамидопурина (**X**) получен 9-α-L-рамнофуранозиладенин (**XI**). Аналогично из три-О-бензоил-D-ксилофуранозилбромида (**XII**) и **X**, а также из **VIII** и хлормеркур-2,6-диацетамидопурина (**XIII**) получены соответственно 9-β-D-ксилофуранозиладенин (**XIV**) и 2,6-диамино-9-α-L-рамнофуранозилпурин (**XV**). Смесь 33 *г* гидрата **II** 11,60 *г* безводн. $CuSO_4$, 600 *мл* ацетона и 1,2 *мл* H_2SO_4 размешивали 23 часа, после нейтр-ции фильтрата 28% NH_4OH, упаривания и обработки $CHCl_3$ получено 73—80% **III**, т. кип. 118—120°/0,2 *мм*. Из 8,6 *г* **III** в 43 *мл* C_5H_5N и 11 *мл* C_6H_5COCl (**XVI**) получено 20 *г* **IV**, загрязненной $(C_6H_5CO)_2O$. 14 *г* **IV** кипятили 3 часа со 140 *мл* 70%-ной CH_3COOH, упаривали в вакууме, остаток очищали 75 *мл* смеси бензол-этилацетат (1 : 1) и 50 *мл* воды. Из органич. слоя после упаривания выделено 73% неочищ. **V**. Повторным действием 11,3 *мл* **XVI** на 6,75 *г* **V** в C_5H_5N получен с 92%-ным выходом **I**. К р-ру 2,3 *г* **I** в 5 *мл* CH_2Cl_2 добавляли 115 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, через 30 мин. (~ 20°) промывали водой, удаляли ион Br смесью Ag_2CO_3 ацетона и воды, разбавляли 5 *мл* CH_2Cl_2, после упаривания выделено 1,73 *г* **VI** (стекловидная масса); ее обрабатывали $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N и получили 73% **VII** $[\alpha]^{27}D$ +61° (*c* 0,5; хлф.). Р-р 3,66 *г* **I** в 3,7 *мл* CH_3COCl обрабатывали 100 *мл* эфирного р-ра HCl (насыщ. при 5°) (6 дней при 5°), р-ритель упаривали, остаток — **VIII** растворяли в 40 *мл* ксилола и кипятили 2 часа с 3,32 *г* **X** в 150 *мл* ксилола и 3,1 *г* целита, после соответствующей обработки получено 4,07 *г* 6-бензамидо-9-(2′,3′,5′,-три-О-бензоил-α-L-рамнофуранозил)-пурина (**XVII**) в виде стекловидной массы. Из 4,1 *г* **XVII** обработкой 75 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH (1 час при 0°, 18 час. при 3°, затем 10 час. при 100° в запаянной трубке) получен **XI**, выделенный в виде пикрата; выход пикрата 667 *мг*. Разложением пикрата смолой дауэкс-1 (CO_3-форма) и очисткой метилэтилкетоном получен с выходом 14% **XI**, т. пл. 132—135°, $R_{ад}$ 0,79, $[\alpha]^{27}D$ —18° (*c* 0,3; вода). Кипячением 4,07 *г* **XVII** в 30 *мл* CH_3OH с 4,1 *мл* 1 н. CH_3ONa (30 мин.) и обработкой, описанной в предыдущих сообщениях, получен **XI**, выход 24%. Р-р 3 *г* тетрабензоата α-D-ксилофуранозы в 6 *мл* дихлорэтана обрабатывали при 30° 15 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, через 30 мин. (~ 20°) упариванием выделяли **XII**, загрязненный **IX**. Смесь обрабатывали, как описано выше, 2,55 *г* **X** в ксилоле, получали 3,72 *г* 6-бензамидо-9-(2′,3′,5′-три-О-бензоил-β-D-ксилофуранозил)-пурина (**XVIII**), т. пл. 105—110°, $[\alpha]^{27}D$ +5,2° (*c* 0,8; хлф.). После дебензоилирования 3,72 *г* **XVIII** получено 47% **XIV**, т. пл. 125—140° (из сп.), $R_{ад}$ 0,50. 3′,5′-изопропилиденовое производное **XIV**, т. пл. 204—207° (из этилацетата), $[\alpha]^{27}D$ —71,6° [*c* 0,3; $HCON(CH_3)_2$]. 5′-тритильное производное **XIV** получено нагреванием 500 *мг* **XIV** с 575 *мг* трифенилхлорметана и 4 *мл* C_5H_5N 72 час. при 50°, т. пл. 196—199° (из бзл., затем этилацетата + гексан), $[\alpha]^{27}D$ —24,9° (*c* 0,3; хлф.). Из 12 *г* **I** приготовили **VIII** и ввели в р-цию с 9 *г* **XIII**, получили 10,4 *г* бензоилированного **XV**, его кипятили 2 часа с 104 *мл* CH_3OH и 15 *мл* 1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH, после нейтр-ции CH_3COOH (превращения в пикрат и разложения последнего) получен **XV** с выходом 4,2%, две кристаллич. модификации: а) т. пл. 190—196° (разл.), б) т. пл. 270—275° (разл.), $[\alpha]^{27}D$ —80° (*c* 0,03; 0,1 н. HCl), $R_{ад}$ 0,38. Приведены УФ- и ИК-спектры. Р-ция **VIII** с дитиминилртутью не прошла. **VIII** реагирует с **XIII** с худшими выходами, чем **VI**. В некоторых случаях наблюдалось, что **XI** загрязнен соответствующим пиранозным производным. А. Юркевич

50535. Кодегидразы. Часть III. Синтез дифосфопиридиннуклеотида (козимаза) и некоторые наблюдения о синтезе трифосфопиридиннуклеотида. Хьюз, Кеннер, Тодд (Codehydrogenases. Part III. A synthesis of diphosphopyridine nucleotide (cozymase), and some observations on the synthesis of triphosphopyridine nucleotide. Hughes N. A., Kenner G. W., Todd Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3733—3738 (англ.)

Дифосфопиридиннуклеотид (**I**) (смесь α- и β-изомеров) образуется с 50%-ным выходом при конденсации никотинамиднуклеотида (**II**) с аденозин-5′-фосфатом (**III**) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (**IV**). Наряду с **I** образуется симметричный пирофосфат **II** (**V**). Чистая β-форма **I** получалась восстановлением **I** спиртом и алкогольдегидразой (**VI**) с последующим щел. расщеплением невосстановленной α-формы и ферментативной регенерацией β-формы из дигидропроизводного **I**. При конденсации в близких условиях **II** с аденозин-2′ : 5′- или 3′ : 5′-дифосфатом образуется трифосфопиридиннуклеотид, который в виде смеси изомеров был выделен с помощью ионообменной хроматографии. К р-ру **II** (3 ммоля), **III** (5,8 ммоля) в 75 *мл* воды прибавляют **IV** (18 *мл*) и 325 *мл* пиридина оставляют на ~12 час. (0°), к фильтрату добавляют **IV** (18 *мл*) и оставляют на 24 часа, 0°; процесс повторяют 3 раза. Р-р выливают в воду (2 *л*), через 2 часа фильтруют, промывают хлороформом (3 × 350), упаривают в вакууме (50 *мл*), р-р (pH 6) пропускают через дауекс-2 (формиатная форма) (14 × 8) и промывают водой (400 *мл*). Из промывных вод выделяют **V** [очистка дауекс-50 (H^+)]. Дауекс-2 промывают 0,001 н. HCOOH (1 *л*) и затем элюируют **I** 0,01 н. HCOOH (1,5 *л*), элюат упаривают, остаток растворяют в воде (20 *мл*), пропускают через дауекс-50 (H^+), промывают водой, концентрируют до 30 *мл* и выливанием в ацетон (400 *мл*) выделяют **I** (1,4 ммоля). Суспензию 3 *мг* **VI** в 30 *мл* C_2H_5OH добавляют к 0,2 *г* **I** в 0,01 *М* глициновом буфере (500 *мл*

pH 9), через 3 часа добавляют 20 *мл* 10% NaOH, оставляют на ~ 12 час. (20°), добавляют 3 н. HCl до pH 9, упаривают до 250 *мл*, добавляют воду до 500 *мл* и еще 3 *мг* IV и 0,5 *мл* ацетальдегида; через 10 мин. подкисляют 3 н. HCl до pH 3, упаривают до 150 *мл*, пропускают через дауекс-50 (Li+), промывают водой, водн. элюат упаривают до 2 *мл*, разбавляют ацетоном (150 *мл*) и C_2H_5OH (50 *мл*), осадок промывают смесью ацетона и C_2H_5OH и растворяют в 100 *мл* воды. Очистку на дауекс-2 повторяют. Выход β-I 0,091 *г*. Определялась ферментативная активность I. Для синтезированных и исходных в-в приводятся значения *Rf* и величины миграции при электрофорезе. Часть II см. РЖХим, 1958, 43531. З. Шабарова

50536. **Нуклеозидополифосфаты. IV. Новый синтез гуанозин-5'-фосфата.** Чеймберс, Моффатт, Корана (Nucleoside polyphosphates. IV. A new synthesis of guanosine 5'-phosphate. Chambers Robert Warner, Moffatt J. G., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3747—3752 (англ.)

Повторно исследовано введение фосфора в 2',3'-O-изопропилиденгуанозин (I) при помощи хлорокиси фосфора в смеси пиридина и диметилформамида (Michelson A. M., Todd A. D., J. Chem. Soc. 1949, 2476). Установлено образование гуанозин-5'-фосфата (II) с выходом не более 15%. Около 50% исходного нуклеозида остается без изменения и в качестве побочных продуктов образуются гуанозин-5'-ди- и -трифосфаты. При применении тетра-*п*-нитрофенилпирофосфата получен II с выходом 70%. Синтез II проходит через следующие стадии: I → 2',3'-O-изопропилиденгуанозин-5'-ди-*п*-нитрофенилфосфат (III) → 2',3'-O-изопропилиденгуанозин- 5- моно- *п*- нитрофенилфосфат (IV) $\xrightarrow[\text{или OH}]{\text{змеиный яд}}$ 2',3'-O-изопропилиденгуанозин-5'-фосфат (V) → II. Определены R_f всех промежуточных продуктов в 4 р-рителях. I получают нагреванием (12 час.) 22 *г* гуанозина с р-ром 56 *г* $ZnCl_2$ в 350 *мл* ацетона. Прозрачный р-р упаривают до густого сиропа, прибавляют 8 н. р-р NH_4OH до растворения первоначально образовавшегося осадка. Р-р обрабатывают 4 раза амберлитом JK-120 (аммонийная форма). Конечный р-р освобождают от аммиака нагреванием, по охлаждении выпадает 15,2 *г* I, из маточного р-ра после обработки амберлитом выделяют дополнительное кол-во I. Общий выход 19,4 *г*, т. пл. 296° (разл.; из воды). Р-р 1,1 *г* ди-*п*-толилкарбодиимида, 4,2 *г* ди-*п*-нитрофенилфосфата и 1,0 *г* I оставляют в 20 *мл* безводн. диоксана в закрытой склянке ~12 час. в эксикаторе. Фильтрат упаривают, полученное масло экстрагируют смесью $CHCl_3$ (30 *мл*) и 1 *М* буферного р-ра литийацетата (pH 6,5; 10 *мл*). Выпадающий III отделяют. Хлороформный слой, промытый водой, упаривают досуха и остаток сушат в высоком вакууме; выход III 95%, т. пл. 263—264° (разл.; из ацетонитрила). 180 *мг* III в 6 *мл* ацетона обрабатывают осторожно 16 *мл* 0,12 н. водн. р-ра $Ba(OH)_2$ и взбалтывают 30 мин. Р-р упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 5 *мл* воды, обрабатывают CH_3COOH до pH 5 и экстрагируют *п*-нитрофенол эфиром. Ba^{++} осаждают разб. H_2SO_4 при 0°. При лиофилизации фильтрата выпадает IV, выход 85%. УФ-спектр при pH 2 имеет максимум при 258 *мμ* (ε_{258} 15100). При гидролизе III $Ba(OH)_2$ в водн. ацетоне, экстракции *п*-нитрофенола эфиром, подкислении водн. р-ра до pH 2,7 CH_3COOH, нагревании на водяной бане 1,5 часа и обработке, как при IV, получен гуанозин-5'-моно-*п*-нитрофенилфосфат, выход 90%. Отщепление второй *п*-нитрофенильной группы от IV производят: а) ферментативным гидролизом при помощи змеиного яда или б) гидратом окиси лития. Ч. III см. РЖХим, 1956, 13056. Л. Михайлова

50537. **Синтез нуклеозид-5'-пирофосфатов.** Майкелсон (Synthesis of nucleoside-5' pyrophosphates. Michelson A. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 52, 1669—1670 (англ.)

Уридин-5'-пирофосфат (I), аденозин-5'-пирофосфат (II) и тимидин-5'-пирофосфат (III) получают фосфорилированием соответствующего нуклеотида дибензилхлорфосфатом (IV) с последующим удалением бензильных групп. К р-ру безводн. монотри-*н*-октиламмониевой соли уридин-5'-фосфата (V) в диоксане добавляют 1,5 моля IV и три-*н*-бутиламин (~20°); образовавшийся уридиндибензилпирофосфат гидрируют над Pd и выделяют Са-соль I, выход 90%. Аналогично получают II (выход 80—90%) и III. При действии избытка IV на уридин-2'(3') : 5'-дифосфат с последующим гидрированием получают уридин-2' : 3'-циклофосфат-5'-пирофосфат. Из V и тетрафенилпирофосфата образуется уридин-5'-P_1 : P_2-дифенилпирофосфат, который при pH > 9 (37°) превращается в монофосфат. З. Шабарова

50538. **О ядовитых веществах зеленых *Amanita phalloides*. XIV. Синтез δ-оксилейценингидрата.** Виланд, Вейберг (Über die Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes XIV. Synthese des δ-Hydroxyleuceninhydrats. Wieland Theodor, Weiberg Otto), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1—3, 168—174 (нем.)

Синтезирован хлоргидрат рацемич. лактона δ-оксилейценингидрата (I), вполне сходный по хим. и спектральным данным с природным оптич. активным в-вом, т. пл. 215°, полученным кислотным гидролизом фаллоидина, но отличающимся от него более низкой т-рой плавления; для этого β-метилаллилацетаминомалоновый эфир (II) бромирован в $CHCl_3$ в бромгидрат 6-бромметил-2,6-диметил-4,4-дикарбэтокси-5,6-дигидрооксазина-1,3 (III), гидролизующийся р-ром $NaHCO_3$ в этиловый эфир α-амино-α-карбэтокси-γ-метил-γ-ацетокси-δ-бромвалериановой к-ты, выход 75% т. пл. 88—89° (из бзл.), а разб. HCl — в лактон δ-бромлейценингидрата, выделенный в виде карбобензоксипроизводного (IV); нагревание III с $(CH_3CO)_2O$ приводит к отщеплению HBr и раскрытию цикла с образованием этилового эфира γ-бромметилен-α-ацетамино-α-карбэтоксивалериановой к-ты (V), строение которого подтверждено данными ИК-спектра, а гидролиз III разб. H_2SO_4 в присутствии Ag_2SO_4 к получению I. При исследовании других возможностей синтеза I, р-цией β-метилэпихлоргидрина (VI) с ацетоном получено соединение $ClCH_2\overline{C(CH_3)OC(CH_3)_2OCH_2}$ (VII), из которого при гидролизе 2 н. HCl регенерируется ацетон; конденсация VII с ацетаминомалоновым эфиром не использована в синтезе I, так как проходит с незначительным выходом. 21,6 *г* II в 160 *мл* $CHCl_3$ бромируют при охлаждении 4,08 *мл* Br_2 в 40 *мл* $CHCl_3$, отгоняют р-ритель и получают III, выход 76%, т. пл. 139—140° (из сп.). 1,15 *г* III и 5 *мл* разб. HCl (1 : 1) нагревают 15 час. при 110°, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в 5 *мл* воды, добавляют 5 *мл* толуола и 0,4 *мл* карбобензоксихлорида, подщелачивают 2 н. р-ром NaOH и из органич. слоя выделяют IV, выход 25%, т. пл. 96—97° (из петр. эф.). 4,3 *г* III и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, приливают спирт, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой и отделяют V, выход 1,5 *г*, т. пл. 105—106° (из толуола). 4,3 *г* III, 20 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 3,6 *г* $AgSO_4$ кипятят 7 час., отделяют Ag и H_2SO_4 в виде AgCl и $BaSO_4$, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в миним. кол-ве спирта и осаждают эфиром I, выход 55%, т. пл. 176—177° (разл.). К 20 *мл* 5%-ного р-ра $SnCl_4$ в CCl_4 приливают при охлаждении 10,6 *г* VI и 6 *г* ацетона, размешивают 15 мин., добавляют 20 *мл* 2 н. р-ра NaOH

и из органич. слоя получают **VII**, выход 36,6%, т. кип. 60—62°/17—19 *мм*. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 28982. Л. Щукина

50539. Химическое исследование корней *Caesalpinia digyna* Rottler: идентичность вакерина бергенину. Чаудхри (Chemical examination of the roots of *Caesalpinia digyna* Rottler: identity of vakerin with bergenin. Chaudhry Govind Rai), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 11, B511—B512 (англ.)

Показано, что вакерин (I), выделенный из корней *Caesalpinia digyna* (РЖХимБх, 1955, 3883), идентичен бергенину (II) (РЖХим, 1957, 54557), по константам, смешанной т-ре плавления, ИК-спектрам. Приведены кривые ИК-спектров для **I** и **II**, таблицы физ. характеристик **I**, **II** и их производных. Г. Воробьева

50540. Строение пахиризина. Симонич, Фрей, Шмид (Die Konstitution des Pachyrrhizins. Simonitsch E., Frei H., Schmid H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 541—559 (нем.)

Установлено строение пахиризина $C_{19}H_{12}O_6$ (**I**) из семян *Pachyrrhizus erosus* («в-во III») (см. Norton L. B., Hansberry R., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1609), зеленовато-желтые кристаллы, т. пл. 206,5—208,5° (после возгонки при 190—210°/0,02 *мм*), оптич. неактивен. Ацетоновый экстракт обезжиренных семян содержит **I**, выход 0,075%, а также пахиризон (РЖХим, 1954, 14409). Из **I** в 50%-ном метанольном р-ре KOH + вода после сгущения смеси в вакууме действием $(CH_3)_2SO_4$ + NaOH (70°) с последующим омылением (KOH в CH_3OH) получена бесцветная к-та $C_{20}H_{16}O_7$ (**II**), т. пл. 224—226° после возгонки при 220/0,01 *мм*. Окислением H_2O_2 в щел. р-ре из **I** получены $(COOH)_2$ и оранжево-красный (2-метокси-4,5-метилендиоксифенил)-малеиновый ангидрид (III), выход 12%, т. пл. 264—266° (из ацетона-CH_3OH под давлением). Гидрированием с 30%-ным Pd/C в $CH_3COOH + HCON(CH_3)_2$ **I** превращен в дигидро-I, $C_{19}H_{14}O_6$ (**IV**), выход 90%, т. пл. 215,5—217,5° (из ацетона-сп.), по-видимому, в **IV** гидрировано фурановое кольцо. В чистой CH_3COOH **I** не гидрируется. Метилированием **IV** с последующим омылением (как I) получена неочищ. к-та, переведенная (CH_2N_2) в метиловый эфир $C_{21}H_{20}O_7$ (**V**), т. пл. 158—159° (из CH_3OH-ацетона-сп.), т. кип. 170—200°/0,01 *мм*. Окислением по Лемье-Рудлофу (РЖХим, 1956, 50634) получены из **I** 6-метоксипиперониловая к-та (VI), т. пл. 151°; из **II** преимущественно **VI**, **III** и немного 6-метоксикумаронал ьдегида-5 (**VII**); из **IV** 6-оксикумаранальдегид-5 (**VIII**). При озонировании **IV** также образуется **VIII**, выход 13,4%. Синтез **III**: из **VI** действием конц. HNO_3 в лед. CH_3COOH получен 1-нитро-2-метокси-4,5-метилендиоксибензол, выход 80%, т. пл. 140—141° (из сп.); он при гидрировании с 30%-ном Pd/C в спирте дает 1-амино-2-метокси-4,5-метилендиоксибензол (IX), выход 93%, т. пл. 56°, т. кип. 100°/0,01 *мм*, на воздухе быстро окисляется, образует нестойкий кристаллич. хлоргидрат (из сп.). Суспензию 90 *мг* хлоргидрата **IX** в воде диазотируют, добавляют 1 моль малеинамида в 2 *мл* ацетона, 2,4 *экв* тв. CH_3COONa и 0,25 *экв* Cu_2Cl_2, по окончании выделения N_2 получают III, выход 11%. Из **VIII** действием $(CH_3)_2SO_4$ + KOH получен 6-метоксикумаранальдегид-5, т. пл. 121° (после возгонки при 100—110°/0,01 *мм*), который действием N-бромсукцинимида в CCl_4 в присутствии следов $(C_6H_5COO)_2$ при кипячении и последующим нагреванием продукта р-ции с $C_6H_5N(CH_3)_2$ (200°, 3 часа) превращен в **VII**, выход 13%, т. пл. 84°. Приведены кривые ИК-спектров **I** и **III**, данные ИК-спектров **I**, **III** и **IV**, кривые УФ-спектров **I**, **II**, **IV**, **V** и **VI** и данные УФ-спектра **II**. С. Давыдова

50541. Выделение и идентификация 3-метил-6-метокси-8-окси-3,4-дигидроизокумарина из моркови. Зондхеймер (The isolation and identification of 3-methyl-6-methoxy-8-hydroxy-3,4-dihydroisocoumarin from carrots. Sondheimer Ernest), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5036—5039 (англ.)

Из горькой моркови экстракцией гексаном выделен 3-метил-6-метокси-8-окси-3,4-дигидроизокумарин (I). Строение I установлено на основании УФ- и ИК-спектров и ряда превращений. Окисление метилового эфира **I** (**II**) $KMnO_4$ дает 3,5-диметоксифталевую к-ту (**III**), а сплавление **II** с KOH дает 2,4-диметокси-6-пропенилбензойную к-ту (**IV**). Основным продуктом сплавления **I** с KOH является 2-окси-4-метокси-6-пропенилбензойная к-та (**V**). 1,5 *кг* сырой горькой моркови, предварительно выдержанной (7—8 недель, 32°), экстрагируют 3 *л* гексана, промывают экстракт 1 н. NaOH, фильтруют, фильтрат подкисляют 6 н. HCl, получают **I**, выход 122 *мг*, т. пл. 75—76° (из гексана), $[\alpha]^{24}D$ —56° (*с* 1; CH_3OH). **I** дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, положительную р-цию Миллона. Образование азокрасителя при взаимодействии **I** с *n*-$ClN_2C_6H_4SO_3H$ доказывает отсутствие замещения в 5 положении. Колич. бромирование **I** показало наличие двух незамещ. положений в ароматич. кольце. **I** в щел. и кислой среде показал типичные свойства лактона. Ацетилирование **I** $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (нагревание 1 час) дает 3-метил-6-метокси-8-ацетоксидигидроизокумарин, выход 79%, т. пл. 152—154° (из бзл. + литр.), $[\alpha]^{24}D$ —110° (*с* 1; CH_3OH). Метилирование **I** $(CH_3)_2SO_4$ (80°, 10 мин.) дает **II**, выход 82%, т. пл. 125—128°, $[\alpha]^{24}D$ —153° (*с* 1; CH_3OH). **I** CH_2N_2 не метилируется. Окисление **II** щел. р-ром $KMnO_4$ приводит к **III**, т. пл. 155—168° (из воды), 149—163° (из водн. CH_3OH), 148—174° (из этилацетата). **III** идентифицирована через ангидрид, т. пл. 152—153°, и диметиловый эфир, т. пл. 99° (из водн. сп.). Сплавление **II** с KOH проводят при 175—185° (45 мин.), получают **IV**, выход 71%, т. пл. 85—87° (из бзл. + литр.). Окисление **IV** щел. $KMnO_4$ даёт **III**. Озонолиз **IV** в CH_2Cl_2 при —70° с последующим разложением озонидов Zn-пылью в водн. спирте дает CH_3CHO и 2,4-диметокси-6-формилбензойную к-ту, т. пл. 190—196° (из водн сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 237—244°. **I** сплавляют с KOH (175—180°, 30 мин.), получают **V**, выход 95%, т. пл. 170—178° (из 75%-ного CH_3OH), и продукт с т. пл. 152—157°, дающий фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, и Cu-соль с $Cu(OH)_2$. Гидрирование **V** над Pt из PtO_2 в спирте дает диварикатиновую к-ту, выход 89%, т. пл. 158—162°. Показано, что свежесобранная морковь **I** не содержит. Г. Воробьева

50542. Строение андрографолида. V. Кондо, Оно (Structure of andrographolide. V. Kondo Heisaburo, Ono Ayao), Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1956, № 7, 16—18 (японск.), 53—56 (англ.)

Из андрографолида (I) и его триацетата (II) действием $KMnO_4$ в ацетоне при различных т-рах получена одна и та же диацетилмонокарбоновая к-та (III), т. пл. 172, описанная ранее (см. РЖХим, 1957, 68969). Одновременно образуется из **I** (кол-во $KMnO_4$, соответствующее 1,2 атомам O, 2,5—3°) диоксиальдегид (IV);

2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), $C_{22}H_{30}O_6N_4$, т. пл. 208°; из II (3 атома O, 58°) другой альдегид (**V**); ДНФГ, $C_{26}H_{34}O_8N_4$, т. пл. 189°. Окислением при 20° (3 атома O) из II, кроме **III** и **V**, получено нейтр. в-во, омылением превращенное в **IV**. При бромировании **III** в лед. CH_3COOH образуется аморфный дибромид $C_{20}H_{30}O_6Br_2$. По-видимому, I содержит концевую группировку >CHCH(OH)C=CHCH$_2$OCO. Приведены кривые УФ-спектров I и III. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 71748. А. Васильев

50543. **Структура циннабарина (полистиктина).** **Кавилл, Клизи, Титаз** (The structure of cinnabarin (polystictin). Cavill G. W. K., Clezy P. S., Tetaz J. R.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 346—347 (англ.)

Для циннабарина (I) предлагается новая структурная ф-ла (см. также РЖХим, 1958, 25333).

А. Лютенберг

50544. **Химия грибов. Часть XXVII. Строение фульвовой кислоты из** ***Carpenteles brefeldianum*****. Дин, Ид, Мубашер, Робертсон** (The chemistry of fungi. Part XXVII. The structure of fulvic acid from *Carpenteles brefeldianum*. Dean F. M., Eade R. A., Moubasher R., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3497—3510 (англ.)

Обосновывается структурная ф-ла фульвовой к-ты $C_{14}H_{12}O_8$ (I), желтого пигмента из *C. brefeldianum* Dodge (РЖХим, 1957, 74568). Главный продукт расщепления I идентичен в-ву, полученному из цитромицетина (II); это 2-ацетил-7-окси-4,5-диметоксииндандион-1,3 (III), а не 6,7-диметокси-2-метилхромонкарбоновая-5 к-та, как считали ранее. Кипячением (1 час) 0,2 *г* ангидрофульвовой к-ты (IV) с 50 *мл* 2 н. H_2SO_4 получено 0,13 *г* I. Метиловый эфир (МЭ) ди-O-метилфульвовой к-ты (V) образуется при нагревании (45 мин.) 1 *г* МЭ ангидроди-O-метилфульвовой к-ты (**VI**) в 20 *мл* CH_3OH с 20 *мл* 2 н. H_2SO_4, выход 0,85 *г*, т. пл. 191° (разл.; из водн. диоксана). МЭ три-O-метилфульвовой к-ты (VII) получен из **VI** в CH_3OH действием р-ра CH_3ONa либо HCl (газа), т. пл. 176—177° (разл.; из бзл.-петр. эф.). При замене CH_3OH спиртом образуется МЭ O-этилди-O-метилфульвовой к-ты (**VIII**), т. пл. 208—209° (разл.; из сп.). **IV** образуется при кипячении (10 мин.) р-ра 8 *г* I в 1 *л* 70%-ной CH_3COOH, выход 6,4 *г*, т. пл. 245—246° (из диоксана). **VI** получен из IV действием CH_2N_2, либо $(CH_3)_2SO_4 + Na_2CO_3$ в водн. CH_3OH, т. пл. 193—194° (разл.; из CH_3OH); в последнем случае образуется также свободная ангидроди-O-метилфульвовая к-та, т. пл. 219—220° (разл.; из водн. CH_3OH). При возгонке (180°/0,005 *мм*) **V**, **VII** или VIII или при кипячении этих в-в с CH_3COOH (10 мин.) также образуется **VI**. Пиперонилиденпроизводное **VI** $C_{25}H_{20}O_9$ (из 0,5 *г* **VI** с 0,5 *г* пиперональ в CH_3OH + + CH_3ONa выделяется через 2 недели), выход 0,4 *г*, т. пл. 217—218° (разл.; из CH_3OH). Этиловый эфир ангидроди-O-этилфульвовой к-ты получают из 1 *г* **IV** с диазоэтаном, выход 0,5 *г*, т. пл. 149—151° (разл.; из сп.). Гидрирование р-ра 3 *г* **VI** в 250 *мл* этилацетата с 3 *г* 10%-ного Pd/C приводит к МЭ дезоксиди-O-метилфульвовой к-ты (**IX**), выход 2,3 *г*, т. пл. 199—200° (из этилацетата); из маточного р-ра выделяют хроматографией на Al_2O_3 0,16 *г* в-ва $C_{17}H_{10}O_7$, т. пл. 180—181° (из бзл.-петр. эф.). Смесь **VI** и *o*-фенилендиамина (по 0,5 *г*) в 8 *мл* спирта + 1 *мл* CH_3COOH кипятят 1 час, выделяют 0,6 *г* МЭ 1,2,3,4,9,10-гексагидро-6,7-диметокси- 2-метил-10-оксо- 9-окса-3,1′-диазаиндено-(2′,3′-2,3)-антраценкарбоновой-5 к-ты (**X**), т. пл. 209—211° (из сп.); пикрат **X**, т. пл. 263° (разл.; из CH_3COOH). Из 1 *г* **VI** с 0,65 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ + 1,4 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 20 *мл* CH_3OH (1 час, 65°) получен 1′-оксид МЭ 6,7-диметокси-6′-метилпиридин-(4′,3′-2,3)-хромонкарбоновой-5 к-ты (**XI**), выход 0,15 *г*, т. пл. 266° (разл.; из сп.). Из продукта р-ции 3,32 *г* **VI** (в 10 *мл* диоксана или CH_3OH) с 80 *мл* водн. 2 н. NaOH (45 мин., в струе N_2) выделяют через 8 час. (0°) 1,6 *г* Na-соли; при разложении ее к-той получают 1,2 *г* **III**, т. пл. 157°; оксим III $C_{13}H_{13}O_6N$, т. пл. 213—214° (из сп.); ди-МЭ **III** (действием CH_3J и K_2CO_3 в кипящем ацетоне на **III**), т. пл. 77° (из петр. эф.). Из **VI** действием CrO_3 в 80%-ной CH_3COOH (50°, 2 часа) получен МЭ 6,7-диметокси-6′-метил-α-пироно-(4′,3′-2,3)-хромонкарбоновой-5 к-ты (**XII**), т. пл. 250° (разл.; из сп.). Окислением 2,5 *г* **VI** (9 *г* $KMnO_4$ в кипящем ацетоне) получены: 30 *мг* нейтр. в-ва, т. пл. 206° (разл.; из CH_3OH); 0,1 *г* МЭ 4-окси-6,7-диметоксикумаринкарбоновой-5 к-ты (**XIII**), т. пл. 255—256° (из водн. диоксана), и 0,7 *г* 6-окси-3,4-диметокси-2-метоксикарбонилбензойной к-ты, т. пл. 147—148° (из бзл.); последняя идентична препарату, полученному из **II**. Окисление 2 *г* **VI** при 0° (2 *г* $KMnO_4$) приводит к 3-ацетоксиметил-6,7-диметокси-5-метоксикарбонилхромонкарбоновой-2 к-те (**XIV**), т. пл. 233—234° (разл.; из водн. CH_3OH); МЭ **XIV**, т. пл. 195° (из CH_3OH). Р-цией 0,95 *г* **VI** в 10 *мл* $CHCl_3$ с 1,05 моля C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (0°, 1 час) получены МЭ 2-(1′-окси)-ацетонил-6,7-диметоксихромонкарбоновой-5 к-ты (**XV**), т. пл. 202—204° (разл.; из бзл.), и в-во с т. пл. 237—238° (разл.; из этилацетата). Приведены данные УФ-спектров **I**, **III**, **IV**, **VI**, **VII**, **IX**, **XI**, **XIV**, **XV**; ИК-спектров **I**, **III**, **IV**, **VI**, **IX—XIII**, МЭ **IV**. Часть XXVI см. РЖХим, 1958, 21653. А. Лютенберг

50545. **Химия грибов. Часть XXVIII. Склеротиорин и продукты его гидрирования. Ид, Пейдж, Робертсон, Тернер, Уолли** (The chemistry of fungi. Part XXVIII. Sclerotiorin and its hydrogenation products. Eade R. A., Page H., Robertson Alexander, Turner K., Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4913—4924 (англ.)

Склеротиорин $C_{21}H_{23}O_5Cl$ (I) извлекают петр. эфиром из *Penicillium sclerotiorum*, выход 200—250 *г* из 3 *кг* сухого мицелия, т. пл. 206° (из CH_3OH), т. возг. 170°/0,01 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +493° (*c* 0,298; сп.); из остатка эфиром экстрагируют пигмент ротиорин $C_{23}H_{24}O_5$, выход 8 *г*, т. пл. 246° (разл.; из CH_3OH). Из 3,5 *кг* мицелия *P. multicolor* выделяют 600—700 *г* I и немного склеротиорамина (II), т. пл. 235° (разл.). При нагревании I с водн. р-ром KOH образуются: 3,5-диметилоктадиен-4, *транс*-6-овая-8 к-та (III), т. пл. 92° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +64,4° (*c* 2,12; сп.), и 2,4-диметилгексен-2-аль-1 (IV); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **IV**, т. пл. 159° (из CH_3OH); семикарбазон (СК) **IV**, т. пл. 149° (из петр. эф.), $[\alpha]^{30}D$ +72° (*c* 0,83; сп.). Озонолизом 2 *г* I получены **IV** и пентанорсклеротиорон $C_{16}H_{13}O_6Cl$ (**V**), выход 0,5—0,8 *г*, т. пл. 234° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +381° (*c* 0,91; хлф.). При восстановительном ацетилировании I образуется в-во, т. пл. 220—222° (из сп.). Взаимодействием I с NH_3 и первичными аминами при ~ 20° с NH_3 получен II; с $N_2H_4 \cdot H_2O$ получен N-амино-II, т. пл. 232° (разл.), с 33%-ным водн. р-ром CH_3NH_2 образуется N-метил-II, т. пл. 212° (разл.), с анилином получен N-фенил-II $C_{27}H_{28}O_4NCl$, т. пл. 189° (все из водн. CH_3OH), а также аддукт

$C_{27}H_{30}O_5NCl$, т. пл. 169° (из сп.). При гидрировании I в CH_3COOH с Pd/C образуется тетрагидросклеротиорин (VI), т. пл. 141—144° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ +215° (*c* 0,1; сп.), который кристаллизацией из спирта разделен на β-VI, т. пл. 159°, $[\alpha]^{21}D$ +230° (*c* 0,1; сп.), и α-VI, т. пл. 112°, $[\alpha]^{21}D$ +206° (*c* 0,15; сп.). Из I действием HJ (к-ты) (*d* 1,7) в CH_3COOH (75°, 4 мин.) получен дигидросклеротиорин (VII), т. пл. 192° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ +184°. Озонолизом VII превращен в дигидро-V, т. пл. 196—198° (из сп.). Исчерпывающее гидрирование I, VI или VII в CH_3COOH с Pd/C или Pt приводит к склеротинолу (VIII), $C_{19}H_{29}O_3Cl$, т. пл. 86° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +3,26° (*c* 2,36; хлф.), $[M]^{20}D$ +1108°, и склеротолу (IX), $C_{19}H_{27}O_3Cl$, т. пл. 147° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +5,2° (*c* 2,27; хлф.), $[M]^{20}D$ +1757°. Выходы IX переменные и низкие. Производные VIII: ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 152—153° (из сп.), его ДНФГ, т. пл. 203° (из водн. сп.); диацетат VIII, т. пл. 98° (из петр. эф.), его ДНФГ, т. пл. 123° (из водн. сп.); диметиловый эфир VIII $C_{19}H_{27}OCl(OCH_3)_2$ (X), т. кип. 120°/0,01 *мм*; оксим X, т. пл. ~25°, т. кип. 140—145°/0,01 *мм*. Производные IX: диацетат, т. пл. 106° (из петр. эф.); диметиловый эфир, т. кип. 125—130°/0,01 *мм*; ди-*n*-нитробензоат IX, т. пл. 106° (из водн. сп.); его ДНФГ, т. пл. 122° (из водн. сп.). При взаимодействии с $LiAlH_4$ из VIII образуется в-во $C_{19}H_{31}O_3Cl$ (XI), т. пл. 79° (из петр. эф.), а из X в-во $C_{19}H_{29}OCl(OCH_3)_2$ (XII), масло, т. кип. 120—130°/0,01 *мм*; продукт дегидратации XII ($NaHSO_4$, 180°, 2 часа) $C_{19}H_{27}Cl(OCH_3)_2$ (XIII), т. кип. 125°/0,01 *мм*, при озонолизе вновь дает X. При бекмановской перегруппировке оксима X действием $SOCl_2$ образуется в-во $C_{19}H_{28}ONCl(OCH_3)_2$ (XIV), т. пл. 125° (из петр. эф.), а при действии на X C_6H_5MgBr фенильное производное $C_{25}H_{33}OCl(OCH_3)_2$, т. пл. ~20° (из масла, т. кип. 140°/0,01 *мм*); аналогично с CH_3MgJ получено метильное производное $C_{20}H_{31}OCl(OCH_3)_2$ (XV), т. кип. 130°/0,01 *мм*. По-видимому, I и ротнорин принадлежат к группе грибных пигментов «азафилонов». Приведены данные УФ-спектров I, II, III, СК IV, V, VI, α-VI, β-VI, VIII, IX, X, XI, XII, XIII и ИК-спектров II, VI, VIII, XII, XIV и XV. В. Быховский

50546. Химия грибов. Часть XXIX. Расщепление ди- и тетрагидросклеротиорина щелочью. Грехэм, Пейдж, Робертсон, Траверс, Тернер, Уолли (The chemistry of fungi. Part XXIX. The degradation of di- and tetra-hydrosclerotiorin with alkali. Graham N. B., Page H., Robertson Alexander, Travers R. B., Turner K., Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4924—4930 (англ.)

Из 2 *г* тетрагидросклеротиорина (I) кипячением с 3 *г* Zn-пыли и 100 *мл* 5%-ного р-ра KOH (5 мин., атмосфера N_2) получен тетрагидросклеротохинон (II) $C_{19}H_{24}O_4$, после возгонки (200°/0,05 *мм*) выход 0,7 *г*, т. пл. 218° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +6,6° (*c* 1,37; сп.), $[M]^{20}D$ +2085°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) II, т. пл. 242° (разл.; из водн. сп.); ди-О-метиловый эфир хинона (III), т. пл. 55° (из CH_3OH), его ДНФГ, т. пл. 211° (разл.; из этилацетата); диацетат II, т. пл. 94° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +8,3° (*c* 2,19; сп.). Восстановительным ацетилированием 0,5 *г* II получен тетра-О-ацетилтетрагидросклеротохинол $C_{19}H_{22}(OCOCH_3)_4$ (IV), выход 0,4 *г*, т. пл. 88° (из CH_3OH). При окислении $KMnO_4$ в водн. ацетоне из 0,5 *г* III получена 4(5?)-метокси-5(4?)-(2',4'-диметил)-гексилфталевая к-та $C_{16}H_{21}O_4(OCH_3)\cdot H_2O$ (V), выход 0,15 *г*, т. пл. 72° (из бзл.-петр. эф.), при перегонке образует ангидрид (VI), т. пл. 44°, $[\alpha]^{20}D$ +16,3° (*c* 1,36; сп.), $[M]^{20}D$ +4727°. Взаимодействием VI с анилином в кипящем C_6H_6 (5 мин.) получена анилидокислота $C_{23}H_{29}O_3N$, т. пл. 157° (из петр. эф.). Аналогичные продукты из VI: с *м*-толуидином $C_{24}H_{31}O_4N$, т. пл. 148° (из бзл.-петр. эф.), и с β-нафтиламином $C_{27}H_{31}O_4N$, т. пл. 173° (из бзл.). Диметиловый эфир V (с CH_2N_2), т. кип. 120—125°/0,01 *мм*. При расщеплении 2 *г* дигидросклеротиорина щелочью (как I) образуется дигидросклеротохинон (VII), после возгонки при 195°/0,005 *мм* выход 0,5 *г*, т. пл. 219—220° (разл.; из сп.); ди-О-метиловый эфир, т. пл. 98° (из CH_3OH); ди-О-ацетат, т. пл. 116°. Из VII получен (как IV) тетра-О-ацетилдигидросклеротохинол (VIII), т. пл. 139° (из CH_3OH). При озонировании VIII с последующим дезацетилированием (при окислении воздухом) образуются фуранонафта-*n*-хинон $C_{14}H_{10}O_4$ (IX), т. пл. 234°, и ацетонилоксинафта-*n*-хинон $C_{14}H_{12}O_5$ (X), т. пл. 225° (оба из CH_3OH), при возгонке превращается в IX. Расщепление пентанордигидросклеротиорона щелочью (как I) приводит к фенолу $C_{14}H_{13}O_4Cl$, т. пл. 224° (из CH_3OH после возгонки при 180°/0,01 *мм*), и смеси IX и X; если расщепление вести при —3° (15 мин.), то IX и X не образуются. По-видимому, II является 3,6(7?)-диокси-2-метил-7(6?)-(2',4'-диметил)-гексилнафтохиноном-1,4, а VII отличается от него наличием двойной связи между $C_{(2')}$ и $C_{(3')}$. Приведены данные УФ-спектров II, ацетата II, IV, VII и VIII и ИК-спектра V. В. Быховский

50547. Табак дымовой сушки. II. Неофитадиен. Роуленд (Flue-cured tobacco. II. Neophytadiene. Rowland R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5007—5010 (англ.)

Из старого табака дымовой сушки экстракцией гексаном и последующей хроматографич. очисткой над SiO_2 по описанному методу (РЖХим, 1957, 48151) выделен 3-метилен-7,11,15-триметилгексадецен-1, неофитадиен (I). Строение I установлено на основании УФ- и ИК-спектров, ряда его превращений и идентификацией с соединениями, полученными дегидратацией фитола (II) различными дегидратирующими агентами. Смесь насыщ. и ненасыщ. углеводородов из табака разделяют кристаллизацией из ацетона при —27°, из фильтрата выделяют I, выход 0,06—0,1% от веса сухого табака, $n^{26}D$ 1,4604. I гидрируют в спирте над Pd/C в фитан, выход 80%, $n^{25}D$ 1,4422. Озонирование I в этилацетате или $CHCl_3$ с последующим восстановительным гидролизом озонидов Zn-пылью дает HCHO и соединение, которое окисляется $KMnO_4$ в ацетоне (~ 20°, 20 час.) в смесь к-т $C_{17}H_{34}O_2$ (III) и $C_{16}H_{32}O_2$. Окисление I $KMnO_4$ в ацетоне (~20°, 18 дней) дает к-ту, идентичную III, $n^{25,5}D$ 1,448. Взаимодействие I с малеиновым ангидридом (эф., ~20°) приводит к образованию аддукта, $n^{26}D$ 1,4786; последний гидролизуется 5%-ным р-ром KOH в к-ту $C_{24}H_{42}O_4$, $n^{25}D$ 1,482. Нагревание I с 1,4-нафтохиноном (IV) в спирте (4 часа) дает аддукт, который окисляется O_2 воздуха в 2-(4',8',12'-триметилтридецил)-антрахинон (V), т. пл. 47,5—49,5° (из CH_3OH). Окисление V $Na_2Cr_2O_7$ в присутствии H_2SO_4 (80—90°, 2 часа) приводит к антрахинон-2-карбоновой к-те, т. пл. 292—293° (из водн. сп.). Дегидратация II $(COOH)_2$ (Karrer и др., Helv. chim. acta, 1944, 27, 313, 317) протекает с образованием смеси фитадиенов (A), $n^{25}D$ 1,4636, $[\alpha]^{25}D$ +2,10°, в которой обнаружены 3,7,11,15-тетраметилгексадекадиен-1,3 (VI) и 3,7,11,15-тетраметилгексадекадиен-1,4 (VII), а также немного I; причем преобладает VII; выделен также полуэфир I и $(COOH)_2$. При хроматографич. очистке II над Al_2O_3 выделено небольшое кол-во I. Дегидратация II фталевым ангидридом в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в среде C_6H_6 дает соединение, идентичное VI, выход 80%, $n^{25}D$ +1,4704, $[\alpha]^{25}D$ —9,58°, наличие полосы 10,38 μ в ИК-спектре указывает на *транс*-$>CH=CH<$-группировку. Нагревание смеси A с IV в C_2H_5OH (3 часа) дает аддукт, окисляющийся O_2 воздуха в V и 1-(3',7'-11'-триметилдодецил-2-метил)-антрахинон, т. пл. 57—59° (из CH_3OH). I, выделенный при очистке II, при взаимодействии с IV и последую-

щем окислении аддукта O_2 воздуха дает соединение, идентичное V. Приведена кривая ИК-спектра I. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48151. Г. Воробьева

50548. **Химический состав тунцинмусяня корня** *Aristolochia debilis* Siebet Zuec. **Сюй Чжи-фан** (Hsü Chih-fong), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 3, 235—248 (кит.; рез. англ.)

Тунцинмусян — корень *Aristolochia debilis* Siebet Zuec. (I) издавна применяется в качестве лекарственного в-ва. Из образца I выделено 3 соединения: I-A, I-B, I-C. I-A, выход 0,06%. I-C, выход 0,12%, $C_{33}H_{23}NO_{14}$, т. пл. 278—280°, $[\alpha]D$ ± 0. Установлено, что I-C не является ни алкалоидом, ни гликозидом. Установлено, что он содержит следующие функциональные группы: NO_2, NO, $CH_3CO—C$, ($CH_3CH(OH)$, COOH, C=N=O(OH), CO, C=C, Rf 0,79. Хим. и физ. свойства I-C отличаются от свойств алкалоидов *Aristolochia* spp. I-A, $C_{30}H_{29}O_{11}N$, т. пл. 288—290°, $[\alpha]D$ ± 0, очевидно, является к-той, нитропсевдокислотой, хиноном, нитрозосоединением, алкилнитратом или алкилнитритом, R_f 0,84. I-B, $C_4H_6N_4O_3$, т. пл. 232—235°, $[\alpha]D$ ±0. I-B идентифицирован по т-ре плавления смешанной пробы с аллантоином. По хим. составу I очень близок китайскому лекарству «муфанцзи». Из резюме автора

50549. **Пигменты из красного штамма** ***Pseudomonas aeruginosa.*** **Холлиман** (Pigments from a red strain of *Pseudomonas aeruginosa*. Holliman F. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 52, 1668 (англ.)

Из штамма L—i *P. aeruginosa* (Don, van den Ende, J. Hygiene, 1950, 48, 196) хроматографией на угле и Al_2O_3 из воды выделены кристаллич. пигменты A, $C_{14}H_{11}O_2N_3 \cdot 2H_2O$, и (менее стойкий) B, $C_{15}H_{15}O_6N_3S$ (возможно гидрат). Содержание в 1 *л* культуры: A 12—20 *мг*, B 30—40 *мг*, выходы из 1 *л*: A 4—16 *мг*, B 5—12 *мг*. При термич. разложении A образуется 2-аминофеназин (I). УФ-спектры A и B сходны с таковым хлоргидрата I. Вероятно, A является внутренней солью гидроокиси 2-амино-(?)-карбокси-10-метилфеназиния, а B содержит, кроме того, CH_3- и SO_3H-группы. Л. Нейман

50550. **Исследования в области биосинтеза. Часть X. Синтез люмихрома из неароматических соединений.** **Берч, Масси-Уэстроп** (Studies in relation to **Берч, Мой. Часть XI. Структура налгиовенсина.** biosynthesis. Part X. A synthesis of lumichrome from non-benzenoid precursors. Birch A. J., Moye C. J. Part XI. The structure of nalgiovensin. Birch A. J., Massy-Westropp R. A.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 412—414; May, 2215—2217 (англ.)

X. Продукт самоконденсации диацетила (I) в щел. среде (Diels, Blanchard, d'Heyden, Ber., 1914, 47, 2539), судя по ИК-спектру, является 5-ацетил-2-окси-3-оксо-2,5-диметилтетрагидрофураном (II), выход 25—30%, т. пл. 51—54° (из эф.-петр. эф.); одновременно образуется немного в-ва $(C_4H_6O_2)_n$, т. пл. 142,5—143,5° (из бзл.-этилацетата). При конденсации I с сульфатом 4,5-диаминоурацила (СДУ) в воде (100°) образуется бесцветный 2,4-диокси-6,7-диметилптеридин, т. пл. 340° (разл.; из воды); из 1,85 *г* II и 2,45 *г* СДУ в 40 *мл* воды в тех же условиях получен 2,4-диокси-7-(2-окси-3-оксо-2-метилбутил)-6-метилптеридин $C_{12}H_{14}O_4N_4 \cdot 5H_2O$, выход 2,5 *г*, т. пл. 230—232° (из воды). Нагреванием последнего с 1 н. NaOH получают люмихром $C_{12}H_{10}O_2N_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Обсуждается возможность подобного пути биосинтеза рибофлавина с участием пировиноградной к-ты. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для всех полученных соединений. Я. Нехлин

XI. На основании исследования ИК- и УФ-спектров налгиовенсина (I), триацетилналгиовенсина (II) и продуктов окисления I и II хромовой к-той для I установлена структура 2-(2'-оксипропил)-4,5-диокси-7-метоксиантрахинона. Положение атома O в боковой цепи подтверждает возможность биосинтеза I из CH_3COOH. I выделен из *Penicillium nalgiovensis* Lax. 60 *г* сухого мицелия экстрагируют $CHCl_3$ 24 часа, экстракт упаривают, жиры удаляют петр. эфиром (т. кип. 40—60°). Остаток растворяют в $CHCl_3$ и экстрагируют р-ром Na_2CO_3, сопутствующий налгиолаксин. Конц. хлороформный р-р хроматографируют на магнезоле-целите (1 : 1) в этилацетате, выход 0,4 *г*, т. пл. 199,5—200,5°. I HJ (к-той) восстанавливают до 2-*н*-пропил-4,5,7-триметоксиантрона-9 (III). 25,4 *мг* III окислено по известному методу (РЖХим, 1955, 19075). Летучие к-ты получены в виде смеси этиламиновых солей, которая хроматографирована на бумаге в системе бутанол — вода. Обнаружены пятна, соответствующие CH_3COOH, пропионовой и *н*-масляной к-там. Часть IX см. РЖХим, 1958, 50497. Л. Аксанова

50551. **Химические вещества, содержащиеся в австралийских видах** ***Flindersia.*** **X. Вещества, содержащиеся в** ***F. dissosperma*** **(F. Muell.) Domin, и ее родство с** ***F. maculosa*** **(Lindl.) F. Muell. Бинс, Халперн, Хьюз, Ритчи** (The chemical constituents of Australian *Flindersia* species. X. The constituents of *F. dissosperma* (F. Muell.). Domin and its relationship to *F. maculosa* (Lindl.) F. Muell. Binns Sylvia V., Halpern B., Hughes Late G. K., Ritchie E.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 480—483 (англ.)

Химическое исследование листьев, коры и древесины *F. dissosperma* (F. Muell.) Domin и древесины *F. maculosa* (Lindl.) F. Muell, показали родство указанных растений между собой и с *F. collina* F. M. Bail. Кора *F. collina* содержит, как было показано ранее, коллинин (I), кокусагинин (II), флиндерсиамин (III) и гесперидин (IV). Из различных образцов листьев, коры и древесины *F. maculosa* были выделены I, II, III, коллинол (V), макулозидин, флиндулатин макулозин (VI), макулин (VII), флиндиссол (VIII), диктамнин (IX) и скиммианин (X). В различных образцах коры и листьев *F. dissosperma* найдены III, V, VII, VIII, IX и X. 1,8 *кг* коры *F. collina* экстрагируют теплым петр. эфиром для извлечения алкалоидов и I и затем ацетоном. Ацетоновый экстракт концентрируют до 1 *л* и по охлаждении отфильтровывают IV, выход 0,5 *г*, т. пл. 256—257° (разл.; из CH_3OH); ацетат, т. пл. 175—176° (из CH_3OH); аглюкон, т. пл. 226—227° (разл.; из водн. сп.). 57 *кг* древесины *F. maculosa* последовательно экстрагируют при ~ 20° петр. эфиром, ацетоном и CH_3OH и полученные р-ры обрабатывают далее так: а) масло, выделяющееся через несколько недель из 1250 *мл* петролейно-эфирного экстракта и декантированный с него слой жидкости обрабатывают теплой 5%-ной HCl (по 1,8 *л*), промывают кислый экстракт («КЭ») этилацетатом и из этилацетатного р-ра после повторного экстрагирования 5%-ной HCl (4 × 100 *мл*), подщелачивания, экстрагирования $CHCl_3$ и хроматографирования на Al_2O_3 р-ра остатка в C_6H_6 после удаления $CHCl_3$ выделяют IX, выход 19 *мг*, т. пл. 130—132° (из CH_3OH). «КЭ» подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, фильтруют через Al_2O_3, выделенную смесь алкалоидов (7 *г*) хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и получают IX, выход 3,34 *г*, VII, выход 1,12 *г*, т. пл. 194—196°, II, выход 10 *мг*, т. пл. 167—168°, III, выход 35 *мг*, т. пл. 207—208°, и X, выход 3 *мг*, т. пл. 174—177°; б) ацетоновый р-р разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$ и остаток после удаления $CHCl_3$ обрабатывают теплой 5%-ной HCl. Хроматографирование выделенных оснований дает 0,4 *г* IX и 0,2 *г* VII; в) аналогично из метанольного р-ра выделено 0,15 *г* IX и 3 *мг* VI, т. пл. 226—227°. При фракционной кристаллизации в-ва, выделенного из петролейно-эфирного экстракта 3,6 *кг* листьев *F. dissosperma* по-

лучают VIII, выход 1,2 *г*, т. пл. 137 и 198° (из бзл.-петр. эф.), и 0,6 *г* III, т. пл. 207—208° (из сп.); пикрат, т. пл. 200—202°; изофлиндерсиамин, т. пл. 209°. Маточные р-ры упаривают досуха, остаток экстрагируют теплой 5%-ной HCl, обрабатывают NH_3 и выделяют смесь III и X, выход 0,8 *г*, т. пл. 186°, которую разделяют хроматографией. Из метанольного экстракта указанных выше листьев при помощи хроматографирования на Al_2O_3 выделяют III, выход 0,4 *г*. Из петролейно-эфирного экстракта 4,2 *кг* коры *F. dissosperma* получают VIII, выход 32 *г*, и из маточных р-ров получают III, выход 0,3 *г*; из метанольного экстракта выделяют III, выход 0,08 *г*. 21 *кг* коры *F. dissosperma* перколируют 60 *л* петр. эфира, концентрируют, вымораживают и упаривают. Образующееся масло обрабатывают 2,5 *л* теплой 5%-ной HCl, из кислого р-ра выделяют 0,3 *г* VII и, после обработки эфирного р-ра остатка 5%-ными р-рами Na_2CO_3 и NaOH, из фенольной фракции получают 0,12 *г* V, т. пл. 156—157° (из бзл.); после омыления нейтр. фракции 10%-ным спирт. р-ром KOH (10 суток при ~ 20°) из неомыляющейся части выделяют β-ситостерин, т. пл. 138—139° (из эф., ацетона, сп.), $[\alpha]^{18}D$ −32° (*c* 1%; хлф.). Последующее перколирование коры *F. dissosperma* 40 *л* эфира дает 172 *г* VIII. Обработка 2,2 *кг* древесины *F. dissosperma* при 20° последовательно петр. эфиром, эфиром, ацетоном, CH_3OH дает после хроматографирования IX, выход 45 *мг* (из эфирного экстракта) и 33 *мг* (из ацетонового экстракта). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 71767. М. Бурмистрова

См. также: Терпены 19491Бх. Стероиды 51334, 51337; 18917Бх, 19166Бх, 19287Бх. Витамины 51332. Антибиотики 19343Бх, 19344Бх, 19346Бх. Аминокислоты и белки 51221; 18894Бх, 18904Бх, 18920Бх, 18975Бх, 18976Бх, 18978Бх, 18980Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 50552—51176 № 15 10 августа 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

50552. **Современная мировая химическая промышленность.** Тарновский (Światowy przemysł chemiczny w dobie obecnej. Tarnowski Konstanty), Przegl. techn., 1958, 79, № 3, 87—92 (польск.)

50553. **Технический прогресс химической промышленности в свете новых организационных задач.** [ЧСР]. Геринк (Technický rozvoj chemického průmyslu ve světle nových organisačních zásad. Herynk Josef), Chem. průmysl, 1958, 8, № 1, 1—3 (чешск.)

50554. **Химическая промышленность Филиппин и ее перспективы.** Шмитт, Варела (Philippine chemical industry-young and promising. Schmitt William J., Varela Miguel M.), Chem. and Engng News, 1958, 36, № 2, 56—60 (англ.)

50555. **Экономические расчеты при выборе оборудования (для химических предприятий).** Такэхиса Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 8, 709—712 (японск.)

50556. **Составление материального баланса «методом моментов».** Фитч, Робертс (How to determine material balance by ratio-scale moments method. Fitch E. B., Roberts E. J.), Engng and Mining J., 1957, 158, № 7, 77—78 (англ.)

Для составления материального баланса многофазного потока по составу ответвляющихся потоков используется метод механич. аналогии. Приводятся примеры определения процента твердой фазы в суспензии, потерь меди в отходах. С. Крашенинников

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

50557. **Некоторые вопросы современного состояния науки о процессах и аппаратах химической технологии.** Кафаров В. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1449—1484

Обзор. Библ. 211 назв. М. Панфилов

50558. **Гидродинамические свойства псевдоожиженного слоя. I. Критика существующих теорий псевдоожижения. II. Новая теория псевдоожижения.** Беранек, Клумпар (Dynamic properties of fluidized beds. I. A criticism of the present theories of fluidization. II. A new theory of fluidization. Beránek J., Klumpar I.), Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 1, 1—17; 18—29 (англ.; рез. русск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 46831; 1958, 4853.

50559. **Псевдоожижение в системе твердое тело — газ.** Бракале, Кабелла (Sul meccanismo di fluidizzazione dei sistemi solido-gas. Bracale Sergio, Cabella Antonio), Ricerca scient., 1957, 27, № 5, 1448—1456 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрен вопрос о гомогенности псевдоожиженного слоя. Опытные данные обработаны в системе координат коэф. трения — критерий Рейнольдса. Степень гомогенности псевдоожиженного слоя охарактеризована падением давления на 1 *м* слоя. Б. Лукьянов

50560. **Динамика взвешенного слоя жидкости в газе.** Мухленов И. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1750—1755

Путем масштабных преобразований ур-ний движения и краевых условий получено общее критериальное ур-ние гидродинамич. подобия пенного слоя. Приведены в общем виде критериальные ур-ния для определения уд. высоты пенного слоя и гидравлич. сопротивления тарелки. С. Крешенинников

50561. **Номограмма для определения минимальной скорости турбулентного потока, необходимой для псевдоожижения.**— (Nomogram No. 13 Fluidisation velocity — turbulent flow.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 326 (англ.)

50562. **Процесс образования газо-жидкостного слоя.** Хоутон, Мак-Лейн, Ритчи (Mechanism of formation of gas bubble-beds. Houghton G., McLean A. M., Ritchie P. D.), Chem. Engng Sci., 1957, 7, № 1-2, 40—50 (англ.; рез. франц., нем.)

Экспериментально исследовалось распределение по размерам и число пузырьков, образующихся при распределении газа с помощью пористых пластинок в слое чистой или морской воды, ацетона, уксусной к-ты, этилацетата и водн. р-ров глицерина. Размеры и число пузырьков определялись путем фотографирования, а уд. вес газо-жидкостного слоя (ГЖС) по высотам слоя исходной жидкости и ГЖС. Опыты проводились в колонке диам. 80 *мм*. Необходимое для расчетов значение гидравлич. сопротивления пластины при расходе газа, равном нулю, определялось путем экстраполяции найденной экспериментально зависимости гидравлич. сопротивления пластины от расхода газа. Данные опытов показывают, что для чистых жидкостей (кроме уксусной к-ты) уд. вес

ГЖС вначале понижается с увеличением расхода газа, а затем достигает постоянной величины. Для уксусной к-ты, морской воды и р-ров глицерина уд. вес ГЖС проходит через минимум при расходах газа в пределах 0,03—0,06 *м³/м²час*, а при расходах газа > 0,12 *м³/м² час* становится практически постоянной величиной. По структуре ГЖС различаются на газо-жидкостные смеси и пену. Уд. вес последней значительно более изменяется с изменением расхода газа и пористости распределительной пластины, чем уд. вес газо-жидкостной смеси. Отмечается, что возможность перехода газо-жидкостной смеси в пену связана с поведением пузырьков на границе раздела фаз. Пена образуется, если скорость, с которой пузырьки лопаются, меньше скорости, с которой пузырьки поступают к границе раздела. В. Коган

50563. Исследование взвешенного слоя подвижной пены в ситчатых аппаратах. Мухленов И. П., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 45—54

На основании обобщения опытных данных, полученных при исследовании пенных аппаратов, сделаны следующие выводы. 1. Процесс пенообразования автомоделен: высота слоя подвижной пены не зависит от геометрич. параметров аппарата и от скорости газа в отверстиях решетки. 2. Пределы существования и высота взвешенного слоя подвижной пены определяются скоростью газа в аппарате и высотой исходного слоя жидкости. 3. Физ. свойства жидкости и газа значительно меньше влияют на высоту газо-жидкостного слоя при пенном режиме, чем при барботажном и переходном режимах. 4. Предложены ур-ния для вычисления высоты взвешенного слоя пены в аппаратах с ситчатыми тарелками, которые проверены в широких пределах изменения рабочих параметров. Ю. Петровский

50564. Двухфазное течение паро-водяной смеси при критических скоростях. Исбин, Мой, Да-Крус (Two-phase, steam-water critical flow. Isbin H. S., Moy J. E., Da Cruz A. J. R.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 361 —365 (англ.)

Изучалось движение паро-водяных смесей при скоростях, равных скоростям распространения давления. Опыты проводились в установке, которая состояла из устройств для подачи и определения расходов воды и пара, камеры смешения, сменной испытательной секции, конденсатора и манометров для измерения давления в различных точках испытательной секции. Испытательная секция представляла собой трубу длиной 61 *см* с внутренним диам. 6,3; 12,5; 18,8 и 25,4 *мм.* Часть опытов проводилась при истечении паро-водяной смеси из кольцевого пространства. Испытания проводились в диапазоне изменения давления паро-водяной смеси на выходе из испытательной секции от 0,27 до 2,92 *ата*. Состав смеси изменялся от насыщ. пара до горячей воды с содержанием 1% пара (по весу). В теоретич. расчетах рассматривались два предельных случая: 1) распределение фаз в паро-водяной смеси равномерное (гомог. модель); 2) распределение фаз неравномерное — в ядре потока находится паровая фаза, а в кольцевом пространстве — вода (аналитич. модель). В результате расчета на основе гомог. модели и сравнения полученных таким образом величин с экспериментально найденными было установлено, что расчетные величины всегда оказывались заниженными по сравнению с эксперим., причем занижение было тем больше, чем меньше было содержание пара в смеси. Наоборот, при использовании аналитич. моделей расчетные величины расхода оказывались завышенными по сравнению с экспериментально найденными, причем с увеличением содержания пара в смеси эта разница постепенно уменьшалась. Было найдено ур-ние для определения расхода паро-водяной смеси. Приведен также эмпирически найденный график зависимости между отношением весового расхода паро-водяной смеси к критич. давлению пара от состава смеси. Полученные эксперим. данные по расходам паро-водяной смеси при критич. скоростях истечения сопоставлены с данными, ранее опубликованными в литературе. В. Реутский

50565. Исследования восходящего потока водно-воздушной смеси в вертикальной трубе. Уэда (Ueda Tatuhiro), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 132, 553—558; 559—561 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования восходящего потока водно-воздушной смеси в вертикальной трубе внутренним диам. 51 *мм.* Расход воды в трубе изменялся в пределах от 200 до 5000 *кг/час*, расход воздуха от 0 до 45 *кг/час.* Относительная скорость воздуха, рассчитанная по измерениям статич. давления по длине трубы, возрастает линейно с ростом расхода воздуха. При постоянном тепловом потоке т-ра стенки трубы с ростом расхода воздуха не изменяется. Местные сопротивления оказывают значительное влияние на скорость воздуха в трубе при значительных расходах воздуха. С уменьшением расхода воды т-ра стенки трубы при постоянном тепловом потоке возрастает на участке перед сопротивлением. М. Панфилов

50566. Основные закономерности турбулентного течения жидкости в технических трубопроводах. Альтшуль А. Д., Тр. Моск. ин-та инж. гор. стр-ва. 1957, сб. 6, 74—98

Рассмотрено современное состояние вопроса о гидравлич. расчете трубопроводов и указаны основные недостатки теории Прандтля. Изложена полуэмпирич. теория турбулентного трения и выведены зависимости для определения распределения скоростей по сечению и для коэф. гидравлич. трения при турбулентном течении (ТТ) в технич. трубопроводах. Новые зависимости действительны во всей области ТТ, в том числе и для переходной зоны между гидравлически гладким и вполне шероховатым трением, и могут быть использованы также для исследования ряда других процессов (течение в открытых руслах, теплоотдача при вынужденном движении жидкостей в трубах, обтекание шероховатых пластинок). Полученные ур-ния для коэф. сопротивления трения шероховатой пластинки и коэф. Шези при ТТ воды в открытых каналах хорошо согласуются с опытными данными. Показано, что распределение скоростей в трубах полностью определяется относительным расположением рассматриваемого слоя и величиной коэф. трения трубопровода, который может быть найден непосредственно из опытов или определен расчетом. Для большинства случаев рекомендуется ур-ние: $\lambda = 0,1(K_2/d + 100/\mathrm{Re})^{0,25}$, где λ — коэф. трения, d — диаметр трубопровода, K_2 — линейная шероховатость, Re — критерий Рейнольдса. Обработкой многочисленных экспериментов подтверждена гипотеза о том, что обычно условия работы различных технич. трубопроводов соответствуют переходной области между гидравлически гладким и вполне шероховатым трением, где величина коэф. трения зависит не только от диаметра трубы, но и от Re. При этом с увеличением Re наблюдалось непрерывное уменьшение λ до постоянного значения, чем дополнительно подтверждается недопустимость использования квадратичных ур-ний для гидравлич. расчетов. Б. Сумм

50567. Последовательное движение двух вязких жидкостей в трубе при ламинарном режиме движения. Касимов А. Ф., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 6, 5—19

Приводится приближенное теоретич. решение задачи вытеснения одной вязкой жидкости другой при их последовательном перекачивании по горизонтальным и вертикальным участкам трубопровода.

С. Крашенинников

50568. **Изотермическое течение вязких жидкостей в открытых прямоугольных каналах. Асатурян А. Ш., Едигаров С. Г., Черникин В. И.**, Тр. Моск. нефт. ин-та, 1957, вып. 20, 305—313

Получено теоретич. ур-ние для определения пропускной способности и размеров сливных лотков прямоугольной формы при ламинарном движении в них вязкой жидкости. Для практич. расчетов предлагается применять ур-ние: $Q = \varphi_0(m) a^4 gi/\nu$, где Q — расход жидкости в $м^3/сек$; $\varphi_0(m)$ — коэф., зависящий от величины $m = h/(2b)$; h — глубина жидкости в канале в $м$; b — половина ширины канала в $м$; a — условная ширина канала ($a = 2b$) в $м$; i — уклон лотка; ν — кинематич. вязкость в $м^2/сек$. Приводится график зависимости коэф. $\varphi_0(m)$ от m. Для практич. расчета поправочного коэф. k, учитывающего сопротивление боковых стенок канала, рекомендуется применять ур-ние: $k = [1/(4m^2)] \quad \{1 - [96/(m\pi^5)] th \pi m\}$, где th — гиперболич. тангенс. С. Крашенинников

50569. **Характеристика и применение запирающих устройств на трубопроводах. Накамори**, Кэмикару эндиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 940—944 (японск.)

50570. **Испытание фильтровальных тканей. Гордон Г. М.**, Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 263—272

На Чимкентском свинцовом и других з-дах проведено сравнительное испытание рукавных фильтров с рукавами из шерстяной байки, двух типов бесшовной ткани из смеси шерсти с капроновым волокном и стеклянной ткани. Ткани испытывались в опытном и промышленном фильтрах: при улавливании высокодисперсной пыли, состоящей на 50% из Pb со средним размером частиц 0,5—1 μ; из газов, содержащих ~1% SO_2 и 0,05% SO_3. Определялись способность тканей к задерживанию пыли, изменение их гидравлич. сопротивления в зависимости от длительности работы и нагрузки по газу, срок службы и способность к регенерации. Лучшей оказалась шерстяная байка, показавшая степень улавливания пыли 99,9% при остаточном содержании газа 7—14 $мг/нм^3$.

Ю. Скорецкий

50571. **Влияние слоя пыли на осадительных электродах на работу электрофильтров. Плотинский И. Ш.**, Сб материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 114—146

На установке, моделирующей рабочий элемент электрофильтра, определялись величины пробивных напряжений, вызывавшие искровой пробой (ИП) между острием и плоскостью, при различной т-ре и влажности газовой среды и при наличии на плоскости слоя электрически осажденной пыли. Параллельно определялось уд. электрич. сопротивление слоя пыли. Целью исследования являлось установление оптимального газового режима по т-ре и влажности в промышленных электрофильтрах при осаждении пылей, обладающих высоким уд. сопротивлением. Установлено: 1) напряжение ИП газового промежутка между электродами лучше характеризует влияние осажденного слоя пыли, чем уд. сопротивление этого слоя; 2) влияние слоя на напряжение ИП характеризуется 3 режимами: при 1-м возникает ток «обратной короны» при изменении напряжения ИП с увеличением влажности; 2-ой дает значительный рост напряжений ИП с увеличением влажности при отсутствии тока «обратной короны»; 3-й отличается отсутствием влияния осажденного слоя на напряжение ИП.

Ю. Скорецкий

50572. **Применение электромагнитных вибраторов для удаления пыли с осадительных электродов сухих электрофильтров на Чимкентском свинцовом заводе. Гордон Г. М.**, Сб материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 147—156

Опыт замены в трехпольном электрофильтре КС-28 молоткового отряхивания с ручным приводом электровибрационным с помощью вибраторов И-85 дал благоприятные результаты. Поля, оборудованные И-85, имели более высокие показатели электрич. режима и степени улавливания пыли, чем параллельно испытываемые поля с молотковым отряхиванием. Применение И-85 обеспечивает возможность автоматизации работы КС-28 и упрощает его обслуживание. Виброграммы показали, что при установке на 15 осадительных пластинах одного поля четырех И-85 размах колебаний пластин составляет ~0,5 *мм*, а сила удара достигает ~ 2 *т*. Потребляемая одним полем мощность: 4 × 0,9 = 3,6 *квт* Ю. Скорецкий

50573. **Осаждение пыли электрозаряженной водой. Чижов И.**, Сб материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат. 1957, 361—367

В лабор. условиях исследовано влияние электрич. заряда на водяных каплях на эффективность осаждения ими рудничной пыли. Опыты проводились в неподвижном воздухе пылеотстойной камеры объемом 2,2 $м^3$, где запыленный воздух орошался водой, распыляемой форсункой при давл. 3—5 *ат.* и расходе ее 0,66—0,72 $л/м^3$ (размер капель 30—80 μ). Для сообщения каплям электрич. заряда они пропускались через изолированную от заземленных стенок камеры сетку из нихромовой проволоки, на которую подавался ток силой 10 *μа* и напряжением до 24 *кв* от импульсного генератора. Непрерывными измерениями запыленности воздуха в камере с помощью ультрамикрофотометра типа ВДК определялось изменение конц-ии пыли при наличии или отсутствии потенциала на сетке. Найдено, что при наличии потенциала увлечение пылинок каплями увеличивается в несколько раз.

Ю. Скорецкий

50574. **Применение скоростных турбулентных пылеуловителей в цветной металлургии. Гордон Г. М.**, Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 331—342

Описано устройство для промывки газа, состоящее из трубы Вентури и прямоточного циклона и названное «скоростным турбулентным пылеуловителем» (СП). Приведены эксплуатационные данные СП, полученные на ряде з-дов: температурные условия работы, гидравлич. сопротивления и расход энергии. Предполагается, что метод очистки газа с помощью СП окажется столь же эффективным, как и посредством рукавных или электрич. фильтров, но при значительно меньших затратах и бо́льшей простоте в обслуживании. Ю. Скорецкий

50575. **Применение скоростного турбулентного пылеуловителя для улавливания сурьмяной пыли на комбинате им. Фрунзе. Шиянов А. Г.**, Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 352—355

Приведены результаты опытов по обеспыливанию отходящих газов отражательных печей, содержащих 3—17 $г/нм^3$ сурьмяной пыли, до 0,2% SO_3 и до 0,08% SO_2. Пылеулавливающая установка производительностью 7500—8000 $м^3/час$ состояла из орошаемого водой полого скруббера диам. 1,5 *м* и высотой 8 *м*, трубы Вентури с горловиной диам. 180 *мм* и циклона

ЛИОТ № 3. Скорость газа в горловине 40—45 *м/сек*, подача вода 1—1,2 *л/м³*, гидравлич. сопротивление 170—190 *мм* вод. ст. Степень улавливания составляла ~90% при средней остаточной запыленности газа 0,9 *г/нм³*. Ю. Скорецкий

50576. Испытание пенного пылеуловителя на пылях Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. Савраев В. П., Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 343—351

На опытном пенном аппарате (ПА) сечением 535 × 300 *мм* и высотой 2300 *мм* с тремя решетками и максим. производительностью по газу ~2000 *м³/час* проводилось улавливание Pb- и Zn-пыли из газов спекальных и плавильных печей В случае Pb-пыли при начальной конц-ии ее в газе 1,33—4,28 *г/нм³*, скорости газа 1,0—3,5 *м/сек*, т-ре газа на входе 70—100°, падении давления до 200 *мм* вод. ст. и уд. расходе воды 0,67—2,47 *л/м³*, степень улавливания η составляла 48,1—81,6%. Увеличение уд. расхода воды и толщины слоя пены, а также добавка смачивающего агента (мылонафта) не увеличивали η. При скорости газа $\geqslant$3 *м/сек* наблюдается унос брызг. С целью повышения η на модели ПА диам. 75 *мм* проведены опыты с подачей в ПА пара для конденсации влаги на плохо смачиваемых частицах пыли, что приводит к снижению остаточной конц-ии пыли в газах на 25—49%. Ю. Скорецкий

50577. Эффективность применения смачивателя ДБ для улавливания производственной свинцовой пыли. Ермилов П. И., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 91—102

Приведены результаты исследований процесса улавливания пыли PbO из воздуха водой с добавкой к ней смачивателя ДБ (продукт оксиэтилирования смеси дитретичных бутилфенолов). Установлено, что промышленные аэрозоли, содержащие частицы PbO размером в десятые доли микрона, улавливаются не полностью. В среднем остаточное содержание PbO в воздухе составляло 1,8 *мг/м³*. С помощью пленочного метода пылеулавливания найдено, что коэф. захвата пылинок р-рами смачивателя в 3—10 раз больше, чем чистой водой в тех же условиях. Отмечается, что улучшение пылеулавливания обусловливается исключительно физ.-хим. эффектом смачивания гидрофобных частичек PbO. Решающее значение для улавливания пыли имеет скорость смачивания ее р-ром. С ростом конц-ии смачивателя насыщение адсорбционных слоев происходит быстрее и при конц-ии 0,15—0,2% достигает максимума. Добавка электролита — ацетата Pb ускоряет процесс адсорбционного насыщения поверхностных слоев, чем увеличивает эффективность улавливания пыли. Используя электролит, можно применять более низкие конц-ии смачивателя. С. Крашенинников

50578. Обработка дымовых и отходящих газов с помощью аппаратов, снабженных трубой Иматра — Вентури. Йофс (Imatra-venturi savu-ja jätekaasujen käsittelylaitteena. Jåfs Daniel), Tekn. aikakauslehti, 1956, 46, № 9, 226—229 (финск.; рез. англ.)

Описаны принцип действия аппаратов, снабженных трубой Вентури, и области их применения (очистка дымовых газов, улавливание ценных продуктов из отходящих газов, проведение р-ций между жидкостью и газом). Библ. 11 назв. И. Смирнов

50579. Расчет фильтров непрерывного действия. Далстром, Перчас (Scale up continuous filters this way. Dahlstrom D. A., Purchas D. B.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 273—274 (англ.)

При условии, что сопротивлением фильтровальной перегородки можно пренебречь, в основу расчета принято ур-ние $V_f/(A\theta_c) = [2\Delta P^{1-S} B (\mu\alpha' w\theta_c)^{-1}]^{1/2}$, где V_f — объем фильтрата, полученного за время $\theta_f = B\theta_c$; B — отношение продолжительности стадии фильтрования к продолжительности 1 оборота фильтра; θ_c — продолжительность 1 оборота фильтра; A — поверхность фильтрования, погруженная в суспензию; ΔP — разность давлений; S — показатель сжимаемости и α' — коэф. в эмпирич. ур-нии $\alpha = \alpha'\Delta P^{1-S}$ (здесь α — уд. сопротивление осадка); μ — вязкость фильтрата; w — отношения веса твердых частиц в осадке к объему фильтрата. Отмечено, что средняя скорость фильтрования обратно пропорциональна $\sqrt{\theta_c}$ (при B = const) или прямо пропорциональна $\sqrt{B}$ (при $\sqrt{\theta_c}$ = const). Указано, что на практике в связи с изменением уд. сопротивления осадка в процессе фильтрования величина показателя степени в приведенном выше ур-нии иногда отклоняется от 1/2. Так, при отделении кристаллов меламина от водн. р-ра аммиака фильтрованием получено эмпирич. ур-ние $V_f/(A\theta_c) = 56{,}0\ \theta_f^{-0{,}617}$. При использовании данных о скорости фильтрования, полученных на лабор. листовом фильтре, для расчета производственного фильтра непрерывного действия рекомендовано вводить в расчет коэф. 0,7—0,8, учитывающий засорение пор ткани на производственном фильтре частицами осадка. Отмечено, что влияние конц-ии суспензии на α следует проверять экспериментально, поскольку в некоторых случаях величина α уменьшается с увеличением кон-ции суспензии или пропорциональной ей величине w. Указано, что при уменьшении S понижается наиболее экономич. значение ΔP, в частности, при $S = 0{,}35 \div 0{,}50$ величину ΔP целесообразно принимать 3—4 *кг/см²*. В. Реутский

50580. Определение размера частиц, задерживаемых фильтровальными перегородками из бумаги, фетра и волокнистых материалов. Зиверс, Крейн, Уэрчун (Prediction of particle size retention for papers, felts, and nonwoven fabrics. Zievers J. F., Crain R. W., Werchun W. L.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 10, 493—496 (англ.)

Кратко описаны методы определения задерживающей способности различных фильтровальных перегородок (ФП): на основании проницаемости ФП по отношению к воздуху или воде; путем исследования размера пор ФП под микроскопом; по данным о фильтровании сквозь ФП водн. суспензии сферич. частиц полистирола определенного размера; посредством установления степени мутности фильтрата, полученного фильтрованием стандартного р-ра сахара-сырца сквозь ФП. Приведены 2 способа вычисления пористости ФП, а также данные о плотности различных волокон и связующих в-в. Отмечено, что результаты определения, полученные различными методами, отличаются один от другого. Предложен обобщенный метод определения размера частиц, задерживаемых ФП из бумаги, фетра и волокнистых материалов, на основании данных о проницаемости ФП по отношению к воде, степени мутности фильтрата и пористости ФП. Указано, что расхождение между величинами задерживающей способности ФП с равномерным распределением пор, полученными из опыта и путем расчета, составляет несколько процентов. Т. Малиновская

50581. Разделение тонкодисперсных плохо фильтрующихся суспензий на центрифугах осадительного типа. Романков П. Г., Ноздровский А. С., Сильман А. И., Рашковская Н. Б., Березовская З. А., Хим. пром-сть, 1957, № 8, 480—486

Проведено испытание нескольких типов осадительных центрифуг для разделения суспензий азокрасителей (прямого черного 3 кислотного сине-черного) и гидроокисей железа и кобальта. Испытаны дрожже-

вые сепараторы, горизонтальная осадительная центрифуга с ножевым съемом осадка, тарельчатой сепаратор «ОСН» с центробежной выгрузкой осадка и опытная тарельчатая центрифуга непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка конструкции А. С. Ноздровского. Показано, что дрожжевой сепаратор не может быть использован для непрерывного разделения суспензий азокрасителей вследствие забивания осадком межтарелочного пространства. Центрифуга с ножевым съемом продукта пригодна лишь для грубого разделения суспензий азокрасителей. Сепаратор «ОСН» обеспечивает удовлетворительное извлечение красителя от суспензии. Влажность пасты для большинства опытов изменялась в пределах 63—66%. Недостатком сепаратора «ОСН» является неприспособленность его к переработке суспензий с содержанием минер. солей $> 20\%$. Центрифуга конструкции Ноздровского была проверена на суспензиях гидроокиси железа и кобальта и на азокрасителе прямом черном 3. Теоретич. соображения и опыты показали необходимость в реконструкции центрифуги. Новая модель показала удовлетворительную работу. Сделано общее заключение, что центробежный метод разделения тонкодисперсных плохо фильтрующихся суспензий на центрифугах осадительного типа представляет большой интерес для промышленной практики.

С. Крашенинников

50582. **Продольное смешение жидкостей, текущих в круглых трубах.** Левенспил (Longitudinal mixing of fluids flowing in circular pipes. Levenspiel Octave), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, 343—346 (англ.)

Смешение двух жидкостей при течении в круглых трубах можно выразить с помощью ур-ния Фика, в который входит условный коэф. переноса D, имеющий размерность коэф. мол. диффузии D_v. В общем случае, методами теории размерностей, установлена критериальная функциональная зависимость $D/(ud) = f$[Re, Sc, (ε/d)], где u — средняя линейная скорость потока; d — диаметр. трубы; ε/d — относительная шероховатость стенок. Для ламинарного потока ур-ние приобретает вид: $D/(ud) = 0{,}00521\ (ud/D_v)$ и справедливо при условии, что $28{,}8\ (L/d) \gg (ud/D_v)$, где L — длина трубы. Для турбулентного потока: $D/(ud) = \varphi$[Re, (ε/d)], однако ни одно из известных решений не является удовлетворительным. На основании опытных данных, опубликованных другими исследователями и охватывающих широкие пределы изменения основных переменных, установлено, что приведенное соотношение для ламинарного потока удовлетворительно согласуется с ними. Обобщение данных для турбулентного потока, после соответствующей их обработки, осуществлено графич. методом. Построенные графики позволяют легко производить расчеты, связанные с продольным смешением жидкостей. Ю. П.

50583. **Характеристика и применение безлопастных центробежных насосов.** Тэрада Сусуму, Кагаку когаку Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 11, 747—749 (японск.)

50584. **Графические способы расчета, применяемые в вакуумной технике.** Накагава, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 10, 334—342 (японск.)

50585. **О новых возможностях применения теории подобия к решению задач гидромеханики и теплообмена.** Кудряшов Л. И., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 25—31

Рассмотрено применение теории подобия для приближенного аналитич. решения задач гидромеханики и теплообмена. Метод применен к решению задачи Стокса-Пуазейля о движении несжимаемой жидкости в горизонтальной круглой трубе, а также к решению задачи теплообмена в прямой круглой трубе на участке гидравлич. и тепловой стабилизации при ламинарном движении жидкости. Решение задачи теплообмена получено без учета изменения т-р в поперечном направлении и с учетом этого изменения. В последнем случае установлено уравнение $\mathrm{Nu} = (6 \div 3)\ (\mathrm{Nu}/\mathrm{Pe}^2)$.

Р. Артым

50586. **Применение теории подобия к выводу уравнения гидродинамической теории теплообмена при обтекании тел с отрывом.** Голованов О. М., Сб. научн. тр. Куйбышевск., индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 75—79

В качестве определяющего линейного размера l в числе Re принято расстояние от обтекаемого тела по следу. Показано, что при таком выборе l подобие температурных и скоростных полей следует непосредственно из дифференциальных ур-ний, определяющих температурные и скоростные поля по следу.

Р. Артым

50587. **Измерение теплопроводности взвешенного слоя.** Бондарева А. К., Докл. АН СССР. 1957, 115, № 4, 768—770

Исследована теплопроводность λ взвешенного слоя зернистого материала в трубе внутренним диам. 82 *мм*, высотой 500 *мм*, в центре которой размещен электронагреватель высотой 200 *мм*. Снаружи труба охлаждалась водой. Расход воздуха измерялся диафрагмой, т-ра слоя вдоль радиуса термопарами. Установлено, что т-ра по радиусу не остается постоянной, как было указано ранее (РЖХим, 1955, 28080), а изменяется. Получены кривые зависимости λ от скорости потока w для речного песка со средним диаметром частиц 100—475 μ при т-ре нагревателя, не превышавшей 100°. Зависимость рассчитанных коэф. теплоотдачи от w носит такой же характер, как и для λ.

Г. Бабкин

50588. **Эффективная теплопроводность слоя насадки, в порах которой находится неподвижный воздух.** Яки Сакаэ, Куний Тайдзо, Накамура Масахиро, Ито Томохиса, Игараси Хидэити, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 11, 733—735 (японск.)

Исследована эффективная теплопроводность k_e слоев насадки, состоящих из стальных шариков диам. 11 *мм*, фарфоровых цилиндров размером $9{,}6 \times 8{,}5$ *мм*, частиц цементного клинкера размером 0,18—5,0 *мм*, частиц огнеупорного кирпича (шарики диам. 5 *мм* и кубики размером 10 *мм*), а также регулярно и беспорядочно уложенных колец Рашига размером $9 \times 9 \times 1{,}2$ *мм*. Величина k_e вычислена по уравнению $k_e = 0{,}743\ VI/\Delta t$, где V и I — напряжение и сила тока электронагревательного устройства, Δt — разность т-р. Результаты опытов даны в виде графиков в координатах $k_e/k_g - t$, где k_g — теплопроводность воздуха, t — т-ра. Отмечено, что значение k_e/k_g для насадки с размером частиц 5—10 *мм* при повышенной т-ре обычно > 10.

М. Гусев

50589. **Теплопередача в стационарном слое гранулированного материала при нестационарном режиме.** Рейлли (Unsteady state heat transfer in stationary packed beds. Reilly Park M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 4, 513—516 (англ.)

Дано решение дифференциальных ур-ний, описывающих процесс теплоотдачи в условиях нестационарного режима в слое мелких гранулированных частиц при пропускании через него газа. Решение ур-ний поясняется расчетом т-р слоя в процессе регенерации катализатора, применяемого при дегидрогенизации. Это решение с соответствующими изменениями может быть использовано для определения переменных в аналогичных процессах массообмена (хроматография, ионообменные процессы, сушка).

А. Каган

50590. Передача тепла в движущемся с большой скоростью газовом потоке. Сообщения 4 и 5. Аоки, Кавасимо (Aoki Shigebumi, Kawashimo Kensuke), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 22, № 120, 576—582 (японск.; рез. англ.)

В результате анализа дифференциального ур-ния передачи тепла в ламинарном подслое с линейным распределением скорости и введения температурного градиента сделано заключение, что тепловой поток может быть выражен через «критерий рассеивания» Di, предложенный авторами (см. часть 1 и 2). Критерий Nu рассчитывался по величине теплового потока, проходящего через стенку, и изменению т-ры газа. Сообщение 3 см. Нихон кикай гаккай ромбунсю, 1952, 18, № 67, 31. С. Крашенинников

50591. Экспериментальное исследование отдачи тепла от вертикальной плоской пластины при естественной конвекции. Сообщение 2. Сугавара, Митиёси, Минамияма, Курусима (Sugawara Sugao Michiyoshi Itaru, Minamiyama Tatsuo, Kurushima Tadanori) Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 22, № 120, 534—539 (японск.; рез. англ.)

Изучен процесс отдачи тепла от вертикальной пластины размером $70 \times 40 \times 1$ *см* к жидкости в условиях естественной конвекции при переходном режиме и выявлено влияние турбулизирующего эффекта, создаваемого дополнительной пластинкой, помещаемой рядом с основной. Установлено, что в области ламинарного режима движения при $Gr < 6 \cdot 10^8$ ур-ние для определения коэф. теплоотдачи может быть записано в виде $Nu = 0{,}393\ Gr^{0,25}$. Указывается, что при $Gr = 6 \cdot 10^8$ ламинарный режим переходит в турбулентный. Отмечается, что при применении турбулизирующей пластинки переходный режим наступает раньше. Для этого случая при $Gr < 6 \cdot 10^6$ величина $Nu = 0{,}1\ Gr^{0,35}$, а при $Gr > 6 \cdot 10^6$ величина $Nu = 0{,}20\ Gr^{0,3}$. Сообщение 1 см. Сугавара, Митиёси, Нихон кикай гаккай ромбунсю, 1953, 19, № 84, 9.

С. Крашенинников

50592. Некоторые соображения о теплоотдаче в спиральных теплообменниках. Бэрд, Мак-Крей, Рамфорд, Слессер (Some considerations on heat transfer in spiral plate heat exchangers. Baird M. H. I., McCrae W., Rumford F., Slesser C. G. M.), Chem. Engng Sci., 1957, 7, № 1-2, 112—115 (англ.)

Исследована теплоотдача в спиральном теплообменнике (СТ) при противоточном движении горячей и холодной воды в области значений $Re = 9000 \div 78\,000$ и $Pr = 4 \div 10$. СТ образован двумя плитами диам. 1500 *мм*, отстоящими одна от другой на расстоянии 300 *мм*, между которыми расположена полоса длиной 32 *м* из нержавеющей стали, образующая спиральные ходы для жидкостей. Опытные данные с точностью до ±8% описываются ур-нием: $Nu = 0{,}055 Re^{0,75} Pr^m$, где $m = 0.3$ для случая нагревания жидкости и $m = 0{,}4$ для случая охлаждения; в Re и Nu в качестве определяющего линейного размера вводится эквивалентный диаметр канала. Ю. П.

50593. Теплоотдача при кипении бинарных смесей. Вейк (Wärmeübertragung an siedenden Zweistoffgemischen. Wijk W. R. van), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 63—74 (нем.)

Дано теоретич. объяснение явлению (РЖХим, 1956, 80311) увеличения крит. тепловой нагрузки $q_{кр}$ бинарного р-ра в определенной области конц-ий по сравнению с $q_{кр}$ чистых компонентов. Предположено, что $q_{кр}$ зависит от скорости роста пузырьков пара и возрастает с ее уменьшением. При кипении бинарного р-ра наблюдается уменьшение скорости роста пузырьков, что объясняется повышением т-ры пленки жидкости, окружающей пузырек, вследствие изменения ее состава. Показано, что повышение т-ры пленки жидкости, равновесной пару, зависит от состава и при определенной конц-ии достигает максим. значения. Максим. т-ре соответствует максим. значение $q_{кр}$ р-ров. Р. Артым

50594. Термическое сопротивления вихря. Кларк, Хейгерти (Thermal resistance of an eddy. Clark L. G., Hagerty W. W.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 4, 523—527 (англ.)

В кольцевом зазоре, образованном двумя вертикальными коаксиальными цилиндрами (Ц), при вращении внутреннего Ц с определенной угловой скоростью $\omega > \omega_{кр}$ возникает вторичное движение среды, проявляющееся в образовании плоских вихрей в радиальных плоскостях. Значение $\omega_{кр}$ определяется соотношением: $\omega^2_{кр} = [\nu^2\pi^4(R_1 + R_2)]/[2P(R_2 - R_1)^3 R_1^2]$, где R_1, R_2 — радиусы внутреннего и внешнего Ц; ν — кинематич. вязкость среды и P — константа, значение которой определяется геометрич. параметрами системы. Оптич. методом произведено определение распределения скоростей в среде вязкой жидкости, находящейся в кольцевом зазоре, образованном Ц с $R_1 = 52$ *мм* и $R_2 = 68$ *мм*, при вращении внутреннего Ц со скоростью $n = 20{,}0$; 26,1; 33,7 и 46,3 об/мин (значение $\omega_{кр}$ соответствует $n = 17{,}5$ об/мин). На основании этих измерений установлено кол-во движения, переносимое вихрем в радиальной плоскости, и показано, что оно прямо пропорционально скорости вращения внутреннего Ц. В тех же условиях выполнено исследование теплопередачи от нагреваемого внутреннего вращающегося Ц, т-ра которого изменялась в пределах 60—65°, через слой вязкой жидкости к поверхности внешнего Ц, охлаждаемой водой и поддерживаемой при постоянной т-ре 60°; длина Ц равна 300 *мм*. Возникающие вихри интенсифицируют теплопередачу, что подтверждается анализом опытных данных. Между модифицированным выражением критерия Нуссельта $\overline{Nu} = \overline{h}/k$ и кол-вом движения, отнесенным к единице длины контура образующегося вихря, существует линейная зависимость ($\overline{h}$ — коэф. теплоотдачи, отнесенный к единице длины контура; k — теплопроводность среды). Ю. Петровский

50595. Дискуссия по статье: Топпер «Исследование пористых теплоизоляционных материалов». Врис, Топпер (Analysis of porous thermal insulating materials. Vries D. A. de, Topper Leonard), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1936 (англ.)

К РЖХим, 1956, 21413.

50596. Определение размеров циклонных теплообменников. Жураковский (Parametry konstrukcyjne cyklonowych wymienników ciepła. Żurakowski S.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 474—479 (польск.)

Рассмотрены процессы осаждения и нагревания частиц различного размера в циклонных теплообменниках. Даны рекомендации для определения их основных размеров. В. Сокольский

50597. Пластинчатые теплообменники. Даммет (Platten-Wärmeaustauscher. Dummett G. A.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 311—331, 168—198 (нем.) Обзор. Библ. 82 назв. Ю. Петровский

50598. О методике расчета скруббера для глубокого охлаждения и осушения газов. Пекелис Г. Б., Сб. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 62, 141—160

Получены соотношения, позволяющие определить коэф. орошения (т. е. кол-во воды на единицу веса

сухих газов), параметры воды на границах зон скруббера и на выходе из него, а также величину контактной поверхности. Ю. Петровский

50599. **Расчет кожухотрубных конденсаторов с ребристыми трубками. Части 1,2. Янг, Уорд** (How to design finned tube shell and tube heat exchangers. Parts 1,2. Young Edwin H., Ward Dennis J.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 11, C7—C11; № 12, C32—C34, C36 (англ.)

Изложены методы расчета коэф. теплоотдачи на внешней стороне трубок с непрерывными спиральными ребрами, образованным деформацией стенки гладкой трубы. Приведено ур-ние для расчета коэф. теплоотдачи для пара, конденсирующегося на внешней поверхности горизонтальной трубки с поперечными ребрами. Выполнен примерный расчет конденсатора, предназначенного для конденсации 6800 *кг/час* паровой смеси, содержащей 20 мол. % пропана и 80 мол. % *н*-бутана, под давл. 11,2 *ата*; в трубки поступает вода при т-ре 32° и нагревается там до т-ры 49°. Сопоставлены два варианта: гладкие и ребристые трубы; показано, что последние предпочтительнее (уменьшаются габариты и вес конденсатора, а стоимость его снижается на 13,3%). Ю. Петровский

50600. **Изучение влияния переохлаждения на холодильный коэффициент. Барбу** (Contributie la studiul influenței subrăcirii agentului asupra eficienței ciclurilor frigorigene. Barbu V.), Comun. științ şi tehn., 1956, 2, 131—144 (рум.; рез. русск., франц.)

На основании термодинамич. анализа установлено, что переохлаждение хладагента перед его дросселированием увеличивает холодильный коэф. компрессионной холодильной машины, работающей по паровому циклу, только в том случае, когда теплота переохлаждения отводится внешним теплоносителем: при этом реальный цикл приближается к холодильному циклу Карно. Применяемая на практике система переохлаждения жидкого хладагента с помощью холодных паров, идущих из испарителя в компрессор, сказывается положительно лишь на рабочих характеристиках компрессора, а в термодинамич. отношении нецелесообразна. Ю. Петровский

50601. **Регулирование производительности центробежных холодильных компрессоров. Уэлш** (Capacity control of centrifugal refrigeration machinery. Welch John R.), Refrig. J., 1957, 11, № 4, 35—36, 38—39 (англ.)

Указаны области применения центробежных холодильных компрессоров, пределы параметров, рабочих режимов и зависимость между производительностью и давлением. Ю. Петровский

50602. **Абсорбционная холодильная установка дрогобычского парафинового производства. Герштейн Я. Б.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 21—23

50603. **Распределение жидкости в многосекционных испарителях холодильных установок. Дегуа** (Les distributeurs de liquide dans les évaporateurs à sections multiples. Degoix Pierre), Rev. prat. froid., 1958, 12, № 143, 23—24 (франц.)

50604. **Фильтрование жидкостей в автоматизированных холодильных установках. Эбер** (La filtration du fluide dans les installations réfrigérantes automatiques. Hebert Gaston), Rev. prat. froid., 1958, 12, № 143, 32 (франц.)

50605. **О системе обозначений хладагентов. Планк Р.**, Холодильн. техника, 1958, № 1, 31—32 (рез. англ.)

Изложена новая система обозначения хладагентов — галоидозамещенных углеводородов, принятая и рекомендованная для применения Международным комитетом 27 июля 1957 г. А. Ровинский

50606. **Холодильный рассол. Хейтхаус** (Eine feste Kühlsole. Heithaus), Kälte, 1957, 10, № 12, 452—453 (нем.)

Холодильный рассол, приготовляемый путем растворения смеси технич. $CaCl_2$ и $MgCl_2$ (в отношении 1 : 1) в воде менее активен в коррозионном отношении, чем р-ры NaCl или $CaCl_2$. В. Коган

50607. **Пленочный выпарной аппарат, работающий под вакуумом. Хондзё**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 934—939 (японск.)

Описана конструкция и принцип действия установки, состоящей из пленочного выпарного аппарата, сепаратора для отделения конц. р-ра от пара, поверхностного конденсатора, резервуаров для конц. р-ра и конденсата и регулирующих устройств. Установка предназначена для концентрирования р-ров алкалоидов и органич. к-т. М. Гусев

50608. **Графическое решение дифференциальных уравнений диффузионного переноса в турбулентном потоке. Лонгуэлл** (Graphical solution of turbulent-flow diffusion equations. Longwell P. A.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 353—360 (англ.)

Предложен графич. метод решения линейных дифференциальных ур-ний, описывающих диффузионный перенос (тепла или в-ва) в плоском потоке, не требующий применения спец. счетных устройств. Предполагается, что значения турбулентных аналогов коэф. температуропроводности и диффузии зависят только от величины координаты, нормальной к направлению потока. Метод применен к решению двух задач. 1. Определение изменения т-ры в направлении течения ламинарного потока жидкости с параболич. профилем скорости, поступающей в трубу с постоянной по сечению т-рой; т-ра стенки трубы одинакова по длине. 2. Определение распределения т-р в радиальных направлении в различных сечениях турбулентного потока воды, нагреваемого в трубе. Установлено хорошее соответствие результатов графич. и известного аналитич. решений. Ю. Петровский

50609. **Работа непрерывнодействующей термогравитационной колонны с вводом смеси в среднее сечение при неодинаковых скоростях отбора верхнего и нижнего продуктов разделения. Пауэрс, Уилк** (Operation of center-fed continuous-flow thermogravitational column with unegual flow rates in the two column sections. Comparision of theory and experiment. Powers J. E., Wilke C. R.), J. Chem. Phys. 1957, 27, № 5, 1000—1001 (англ.)

Исследовано разделение смеси этиловый спирт-вода. Установлено, что в пределах отношения скоростей отбора верхнего и нижнего продуктов разделения 0,3—5 эксперим. данные хорошо согласуются с теоретич. ур-нием Джонса и Ферри (Jones R. C., Ferry W. H., Rev. Mod. Phys., 1946, 18, 151—224). Для значений указанного отношения $< 0,3$ предложено видоизмененное ур-ние Джонса и Ферри, полученное на основе предположения о максимально возможном разделении. Р. Артым

50610. **Упрощенный метод расчета процессов однократного испарения и конденсации многокомпонентных смесей. Бачелор** (Multicomponent flash calculations. Bachelor James B.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 10, 113—117 (англ.)

50611. **Интенсификация процессов тепло- и массообмена. (Лопастной ректификатор-абсорбер). Аношин И. М.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 16, 51—54

Аппарат для проведения процессов массообмена между жидкостью и паром или газом представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд, внутри которого на вертикальном валу установлены наклонные лопасти и конич. тарелки. Флегма, подаваемая через

штуцер в верхней крышке, разбрызгивается на мелкие капли. Массообмен происходит между восходящим потоком пара и каплями. Приводятся результаты испытаний аппарата на примере ректификации водн. р-ров этилового спирта. В. Коган

50612. Дистилляция в нефтеперерабатывающей промышленности. Вюитье (La distillation dans l'industrie du pétrole. Wuithier P. Ecole nat. supér, pétrole et moteurs. Inst. franç. pétrole, 1956, № 873, VII, 197 p., ill.) (франц.)

Подробно см. РЖХим, 1958, № 12, стр. 548.

50613. К вопросу кинетики процесса ректификации. Фрайман Р. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 12, 1763—1769

Дано математич. решение задачи об определении времени установления равновесия (τ) при ректификации в колонне с большим кол-вом жидкости в кубе по сравнению с кол-вом жидкости, удерживаемой колонной. На основании полученного решения выполнены расчеты для системы гептан — метилциклогексан, применительно к колоннам, эквивалентным по своему действию 100 и 50 теоретич. тарелкам. Характеристика насадки и колонн заимствована из работы Коулсона (Coulson E. A., J. Soc. Chem. Ind., 1945, **64**, 101). Установлено, что ур-ние Коулсона дает заниженное значение τ: это объясняется произвольным допущением постоянства поступления легколетучего компонента из куба колонны. Увеличение высоты колонны вдвое приводит к значительному возрастанию τ; уменьшение исходной конц-ии с 0,5 до 0,1 мол. доли увеличивает τ в 20 раз. Уменьшение кол-ва жидкости, задерживаемой насадкой, уменьшает τ. Ю. Петровский

50614. Приближенный метод определения изменения состава в ректификационной колонне. Уилкинсон, Армстронг (An approximate method of predicting composition response of a fractionating column. Wilkinson W. L., Armstrong W. D.), Chem. Engng Sci., 1957, **7**, № 1-2, 1—7 (англ.; рез. франц., нем.)

Предлагается приближенный метод расчета изменения конц-ии по высоте тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия при изменении конц-ии исходной бинарной смеси. При выводе расчетных ур-ний сделаны следующие допущения: 1) кол-во жидкости на всех тарелках одинаково; 2) жидкость на тарелке идеально перемешивается; 3) к.п.д. тарелки не зависит от конц-ии; 4) кривая равновесия между жидкостью и паром заменяется двумя прямыми линиями соответственно для укрепляющей и исчерпывающей частей колонны. Результаты расчетов по выведенным ур-ниям сравниваются с опытными данными, полученными на лабор. колонке. В. Коган

50615. Ректификация бинарных углеводородных систем в присутствии насыщенного водяного пара. Багатуров С. А., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 133—139

Изложен аналитич. метод расчета процесса ректификации бинарных углеводородных смесей, компоненты которых полностью взаимно растворимы, в присутствии насыщ. водяного пара. Предполагается, что вода в обоих компонентах нерастворима, вследствие чего жидкость всегда является двухфазной. Для такой системы число степеней свободы равно 2, что позволяет, варьируя т-ру при заданном внешнем давлении, изменять равновесное состояние системы и создавать необходимые условия для осуществления ректификации. Отмечена возможность графич. определения числа теоретич. тарелок по методу Мак-Кеба и Тиле с использованием кривых рабочих линий, построенных на основании аналитич. расчетов по приведенным ур-ниям. Ю. Петровский

50616. К предварительному расчету коэффициента полезного действия ректификационных тарелок. Грасман (Zur Vorausberechnung des Verstärkungsverhältnisses von Rektifizierböden. Grassmann P.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 8, 497—504 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены различные факторы (в основном по опубликованным работам), которые влияют на к. п. д. ректификационных тарелок (унос, высота барботажа, конструкция тарелок, характер движения пузырей, направление процесса массопередачи). Библ. 37 назв. Л. Елкин

50617. Эффективность ректификационных тарелок. Ципарис (Rektifikacijos lėkščių efektyvumo klausimu. Ciparis J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, **7**, 47—55 (лит.; рез. русск.)

Изучено влияние конц-ии этанола в смеси с водой на эффективность работы ректификационных тарелок (Т) диам. 100 *мм* с одним центральным колпачком диам. 43 *мм*, погруженным в жидкость на 10 *мм*, при расстоянии между Т, равном 37 *мм*; колонна имела 9 Т. Установлено, что при увеличении конц-ии этанола до 10 вес.% к. п. д. Т растет, затем начинает падать, проходя через минимум при содержании 45—55 вес.% этанола, и вновь нарастает с увеличением конц-ии этанола. Это свидетельствует о более эффективной работе верхней и нижней частей спиртовой ректификационной колонны по сравнению со средней ее частью. Ю. Петровский

50618. Эффективность действия ректификационной колонны с решетчатыми тарелками. Сиомура Садзюро, Ватанабэ, Сёдзо, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 11, 736—740 (японск.)

На системе метанол — вода исследовано действие ректификационной колонны с тарелками, имеющими узкие параллельные прорези. Результаты исследований даны в виде графиков, в частности графика зависимости эффективности действия от скорости пара, ширины прорези и отношения площади прорезей к площади тарелки. М. Гусев

50619. Характеристики колонн. Суонтон (Specification and procurement of towers. Swanton W. F.), Chem. Process., 1957, **20**, № 7, 178—179, 184—185 (англ.)

Рассмотрены основные данные, которые должны сообщаться при заказе ректификационных колонн и вспомогательной аппаратуры к ним. Ю. Петровский

50620. Изучение гидравлики и массообмена в абсорбционной части карбонизационных колонн на моделях. Сообщение 1. Гидравлика абсорбционной части карбонизационной колонны диаметром 2680 *мм*. Панов В. И., Еремеев В. С., Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, **10**, 26—38

Изучена гидравлика пассета абсорбционной части карбонизационной колонны диам. 2680 *мм* на модели, выполненной в виде сектора с дугой, равной $^1/_{16}$ длины окружности, и снабженной прозрачными стенками для визуальных наблюдений. Опыты проводились на системе вода — воздух. Установлено наличие прямой пропорциональности между скоростью воздуха в свободном сечении и относительным объемом активного слоя (АС) в пассетах со сплошными колоколами; АС может быть увеличен путем приближения профилей днища и колокола к профилю АС. При этом высота пассета 470 *мм* достаточна для развития АС. Применение перфорированных колоколов нецелесообразно, так как оно приводит к уменьшению развития АС и уменьшению скорости газа в жидкости. Ю. Петровский

50621. К вопросу о расчете коэффициентов абсорбции газов жидкой фазой. Григорян Г. О., Сб.

научн. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1957, № 16, 121—124

Предложен метод определения коэф. массоотдачи на стороне газа $k_{г}a$ при известных общем коэф. массопередачи $K_{г}a$ для данного аппарата и коэф. массоотдачи на стороне жидкости $k_{ж}a$, когда не установлены коэф. пропорциональности C и показатели степени m и k в критериальном ур-нии вида: $Nu_{ж} = C \cdot Re_{ж}{}^{m} (Pr_{ж})^{n} (h/d)^{-k}$, где индекс «ж» обозначает жидкость; h и d — геометрич. параметры аппарата. Получено ур-ние для расчета поправочного коэф., входящего в ур-ние, связывающее $K_{г}a$, $k_{г}a$ и $k_{ж}a$ с учетом влияния параметров, входящих в Pr, на $k_{ж}a$. Рекомендован метод уточнения показателя степени n при Pr. Ю. Петровский

50622. **Разделение смешивающихся жидкостей с помощью полимерных адсорбентов. Хуа, Мейцнер, Мак-Берни** (Separation of miscible liquids by polymeric absorbents. Hwa J. C. H., Meitzner E. F., McBurney C. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1828—1834 (англ.)

Определена динамич. методом селективная адсорбционная способность акрилатных полимеров с поперечными связями для различных органич. р-рителей. Эксперименты показали, что данные полимеры с успехом могут применяться для разделения некоторых р-рителей при условиях, когда другие адсорбенты мало эффективны. Указана возможность применения сополимера *н*-бутилакрилата с дивинилбензолом для разделения азеотропных смесей хлорбензол-аллиловый спирт, аллиловый спирт-вода и бензол-акрилонитрил. Я. Кантор

50623. **Тангенциальное и центральное свойства диаграммы профессора Л. К. Рамзина. Темкин А. Г.,** Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 125—127

Показано, что при переменной теплоемкости газа и пара изотермы в диаграмме $I - d$ касаются некоторой огибающей (тангенциальное свойство), а при постоянной теплоемкости газа и пара изотермы проходят через одну точку — температурный центр. Приведено ур-ние огибающей, а также определены координаты температурного центра. Отмеченные свойства могут быть использованы при построении диаграммы Рамзина. Р. Артым

50624. **Расчет и эксплуатация сушилок с принудительным движением воздуха. Сато,** Сайкин-но кагаку когаку, 1955, Токио, 1955, 121—141 (японск.)

50625. **Центробежные аппараты для осуществления контакта в системах газ — жидкость и жидкость — жидкость. Такамацу, Такахаси,** Кэмикару энджиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 830—837 (японск.)

50626. **Влияние продолжительности пребывания частиц псевдоожиженного слоя в реакторе на скорость реакции. Кунии,** Сайкин-но кагаку когаку, 1955, Токио, 1955, 197—220 (японск.)

50627. **Изучение процесса измельчения методом истирания. Накагава, Мацуи, Токунага, Эми** (Nakagawa Yuzo, Matsui Kunio, Tokunaga Junji, Emi Kiyoshi), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 80—85 (японск.; рез. англ.)

Измельчение истиранием исследовалось при помощи вращающегося диска, к поверхности которого прижималась проба измельчаемого материала (М), помещавшегося в цилиндрич. обойму. Зазор между нижней кромкой последней и поверхностью диска составлял 0,2 или 1 *мм*. Если проба исходного М представляла собой цилиндр, то кол-во измельченного М было пропорционально времени измельчения. Эта закономерность не наблюдалась, если исходный М загружался в виде кусочков. Найдено, что распределение измельченных частиц по размерам аналогично получающемуся при дроблении путем раздавливания. На основании этого сделано заключение, что в обоих случаях процессы одинаковы и заключаются в измельчении за счет трения. На основании проведенного исследования было установлено, что кол-во материала, получающегося после измельчения истиранием, возрастает с увеличением шероховатости поверхности вращающегося диска и давления на измельчаемый М. В. Коган

50628. **Расфасовка химических продуктов. Ли** (Factors contributing to package fill variation. Lee E. P.), Monthly Rev. Inst. Weights and Measures, 1956, 64, № 4, 74—78 (англ.)

Подробно рассмотрены факторы, вызывающие изменения объемного веса при расфасовке хим. продуктов. Указаны различные системы контроля и регулирования процессов расфасовки продуктов для сведения к минимуму отклонений от предусмотренных норм. Приведена методика проверки веса расфасованных продуктов. А. Леонов

50629 П. **Метод и устройство для регулирования плотности и скорости в газообразных средах. Притль** (Verfahren und Vorrichtung zur Dichte- und Geschwindigkeitssteuerung in gasförmigen Medien. Prietl Franz) [Industriebedarf-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963866, 16.05.57

Ряд перфорированных пластин, расположенных одна за другой по ходу газа, соединен с источником однофазного переменного тока так, что в каждый данный момент времени напряжение каждой последующей пластины сдвинуто по фазе по отношению к напряжению предыдущей на 180°. За счет этого образуется ряд последовательно расположенных конденсаторов с противоположно направленными напряженностями. За время, равное полупериоду, в конденсаторах направление напряженностей меняется на противоположное, вследствие чего создается явление «бегущего» электрич. поля. Взвешенные в газе предварительно заряженные частицы, взаимодействуя с последовательно расположенными электрич. полями (ЭП) разной направленности, соответственно замедляются или ускоряются. При этом частота переменного тока связана с первоначальной скоростью частиц, их массой и расстоянием между пластинами. Частицы, взаимодействующие с полем противоположной полярности, постоянно ускоряются пока не достигнут поля одноименной полярности, являющегося для них барьером. Создаются чередующиеся уплотнения и разрежения частиц, двигающиеся со скоростью «бегущего» ЭП и аналогичные звуковым волнам. В местах уплотнений происходит интенсивная коагуляция и выпадение взвешенных частиц. Устройство вышеописанного типа с расстояниями между пластинами, увеличивающимися по направлению движения частиц, может быть использовано в качестве линейного ускорителя заряженных частиц. В этом случае при движении частиц непрерывно возрастает не только их скорость, но и скорость самого «бегущего» ЭП. При этом частицы различной массы приобретают различные скорости и при воздействии на них поперечного электрич. или магнитного поля отклоняются в различной степени. Последнее явление используется для классификации частиц по размерам и для разделения газовых смесей. В. Гринишпун

50630 П. **Усовершенствование сгустителей. Монтань** (Perfectionnements aux décanteurs. Montagne Elisée) [L'Entreprise Industrielle]. Франц. пат. 1129618, 23.01.57

Описан сгуститель, представляющий собой V-образное корыто, стенки которого образуют угол 90°. Суспензия подается на верхнюю часть одной из стенок через успокоительное устройство, перемещается в сгустителе со скоростью 0,3 *м/сек*, и осветленная жидкость уходит через переливное устройство на верхней части другой стенки. Сгущенная суспензия удаляется через штуцер в нижней части сгустителя. Внутри сгустителя расположены 3 вертикальные перегородки, не доходящие до наклонных стенок и предназначенные для дополнительного успокоения суспензии. Для улучшения действия сгустителя, когда суспензия содержит твердые частицы различного размера, стенкам корыта придают некоторую кривизну. Сгуститель характеризуется большой производительностью в пересчете на единицу объема при высокой эффективности действия.

З. Хаимский

50631 П. Метод и устройство для получения высокодиспергированных суспензий и эмульсий. Шнейдер (Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung feinstverteilter fliess-oder schwemmfähiger Mischungen, wie Dispersionen, Suspensionen und Emulsionen. Schneider Ernst Walter) [Deutsche Supraton G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956302, 17.01.57

Метод состоит в том, что подлежащие диспергированию материалы пропускаются под определенным давлением с определенной скоростью через узкий зазор, ограничивающие поверхности которого снабжены полостями, имеющими форму полусфер или полуцилиндров. Проходя в зазоре через участки с полостями, материал претерпевает резкое изменение внутренних напряжений, т. е. разрушается под действием внутренних сил. Аппарат для осуществления метода состоит из двух расположенных в корпусе фасонных горизонтальных дисков, одного вращающегося и одного неподвижного, на внутренней поверхности которых имеются упомянутые полости. Материалы подаются в зазор между дисками через воронку, расположенную в центре неподвижного диска и движутся через зазор под действием центробежной силы. Готовый продукт выходит на периферии. Для предварительного диспергирования на внутренней поверхности дисков вблизи от их оси установлены пальцы. По сравнению с конструкциями, применяемыми в настоящее время для аналогичных целей, предложенный аппарат характеризуется значительно меньшими уд. затратами энергии и большей эффективностью работы.

В. Реутский

50632 П. Редукционный клапан для суспензии. Дуглас (Apparatus for filtering liquid. Douglas James K.), [The Oilgear Co.]. Пат. США 2776056, 1.01.57

Предлагается редукционный клапан для изменения скорости поступления суспензии на фильтр. Клапан снабжен манометром, показывающим давление внутри клапана, которое характеризует степень засорения пор фильтровальной перегородки.

Б. Сумм

50633 П. Выпарной аппарат для растворов, образующих кристаллические отложения. Мэр, Санфорд (Evaporating process and apparatus. Mair James, Sanford Guy E.) [Goslin-Birmingham Manufacturing Co.]. Пат. США 2781089, 12.02.57

Нагреватель выполнен в виде горизонтального кожухотрубного аппарата, трубки которого образуют две независимые секции, что осуществляется с помощью системы перегородок. В одной из секций происходит нагревание упариваемого р-ра под повышенным давлением, исключающим его кипение; давление создается циркуляционным насосом, который используется для прокачивания жидкости через систему. Перегретый р-р из нагревателя поступает в камеру, расположенную на более высоком уровне, благодаря чему давление в ней ниже: при этом происходит вскипание р-ра и образование вторичного пара, который направляется для нагревания следующего корпуса. В то же время через вторую секцию трубок нагревателя циркулирует жидкость, растворяющая кристаллич. осадок, выделившийся из упариваемого р-ра при его нагревании; эта жидкость также находится под повышенным давлением и не кипит. Периодически производится переключение секций нагревателя. В межтрубное пространство нагревателя непрерывно поступает греющий пар. Когда в жидкости, используемой для растворения отложений, конц-ия их достигает определенной величины, ее удаляют из системы циркуляции, а вместо нее в систему вводят соответствующее кол-во свежей жидкости.

Ю. Петровский

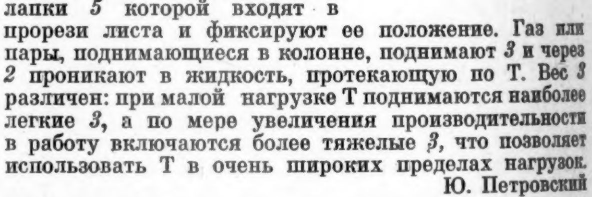
50634 П. Способ сохранения чистых поверхностей нагревания при выпаривании жидкостей, дающих отложения. Фогельбуш (Verfahren und Vorrichtung zur Reinhaltung der Heizflächen von Eindampfern für inkrustierende Flüssigkeiten. Vogelbusch Wilhelm) [Patentauswertung Vogelbusch G. m. b. H.] Пат. ФРГ 960266, 21.03.57

Два выпарных аппарата имеют общий вертикальный трубчатый кипятильник, в межтрубное пространство которого, разделенное перегородкой на две части, поступает греющий пар. В трубках одной из частей кипятильника происходит выпаривание жидкости, а в трубках другой — циркулирует конденсат вторичного пара, который растворяет отложения. Обе части кипятильника периодически переключаются. Приведена схема многокорпусной выпарной установки, в которой осуществляется очистка поверхностей нагревания от отложений.

Н. Кондуков

50635 П. Тарелка для контактирования газа и жидкости. Хаггинс, Трифт (Gas-liquid contact apparatus. Huggins Clifford A., Thrift Griffin C.) [Koch Engineering Co., Inc.]. Пат. США 2772080, 27.11.56

Предложена конструкция тарелки (Т) с поплавковыми клапанами, отличающаяся широкими пределами нагрузок. Т выполняется из металлич. листа *1* с большим числом отверстий *2*, расположенных обычно в шахматном порядке. В нерабочем состоянии *2* закрывается выгнутым клапаном-колпачком *3*, который может перемещаться в вертикальном направлении; перемещение *3* ограничивается крестовиной *4*, лапки *5* которой входят в прорези листа и фиксируют ее положение.



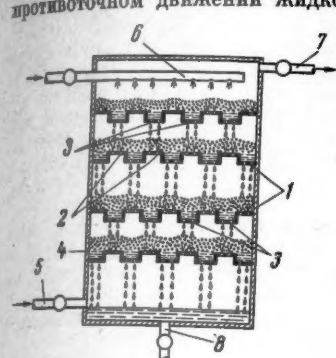
Газ или пары, поднимающиеся в колонне, поднимают *3* и через *2* проникают в жидкость, протекающую по Т. Вес *3* различен: при малой нагрузке Т поднимаются наиболее легкие *3*, а по мере увеличения производительности в работу включаются более тяжелые *3*, что позволяет использовать Т в очень широких пределах нагрузок.

Ю. Петровский

50636 П. Перфорированная провальная тарелка. Чейв (Perforated bubble tray. Chave Charles T.) [Stone & Webster Engng Corp.]. Пат. США 2767966, 23.10.56

Тарелка (Т) *1* выполняется из перфорированного листового металла и имеет ряд параллельных выступов *2*, образованных штамповкой. Выступы одной Т располагаются под впадинами *3* вышележащей Т и над впадинами *3* нижележащей Т. При работе колонны *4* пар или газ вводится через штуцер *5* и движется вверх, взаимодействуя на Т с жидкостью, которая поступает через распределитель *6*; пар или газ выводится из *4*

через штуцер *7*, а жидкость — через штуцер *8*. При противоточном движении жидкости и пара или газа



происходит интенсивное взаимодействие фаз. Т отличается большой стабильностью в работе даже при очень малых скоростях пара или газа.

Ю. Петровский

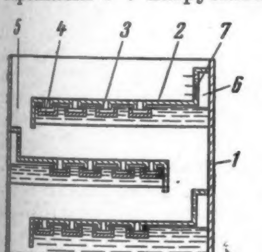
50637 П. Устройство для достижения постоянного обновления тонкого слоя жидкости на поверхности испарения при молекулярной дистилляции. Окрент (Vorrichtung zur Erzielung stets sich erneuernder dünner Flüssigkeitsschichten auf Verdampfungsflächen bei der Molekulardestillation. Ockrent Charles) [The British Drug Houses Ltd.] Пат. ФРГ 1000786, 27.06.57

В вертикальном стеклянном цилиндре соосно расположен испаритель, выполненный в виде вертикального полого цилиндра из немагнитного металла, снабженный внутренним электрообогревом и покрытый снаружи слоем Gr, Ag или Au. Снаружи металлич. цилиндра свободно установлено стальное кольцо, которое может двигаться вниз и вверх одновременно с движением постоянного магнита или электромагнита, находящегося внутри металлич. цилиндра; при этом кольцо выполняет роль скребка для регулирования постоянной толщины слоя стекающей по поверхности металлич. цилиндра жидкости. Дистиллируемая жидкость подается сверху, остаток стекает в воронку, а дистиллят конденсируется на внутренней поверхности стеклянного охлаждаемого цилиндра и собирается в нижнем кольцевом канале. Расстояние между поверхностью испарения и поверхностью конденсации должно быть меньше длины свободного пробега молекул. Описана разновидность аналогичного устройства для мол. дистилляции с горизонтальной поверхностью испарения и вращающимся скребковым приспособлением для создания тонкого слоя жидкости на поверхности испарения.

И. Слободяник

50638 П. Устройство для контактирования твердой и жидкой фаз. Спиц, Кан (Apparatus for solid-liquid contacting. Spitz Peter H., Cahn Robert P.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2762692, 11.09.56

Предложен аппарат, состоящий из вертикальной колонны *1* с расположенными внутри горизонтальными тарелками *2* с патрубками *3*. Под каждым патрубком находится колпак *4*. Между *1* и *2* имеется сегментный проход *5*. Для интенсификации массообмена между твердой и жидкой фазами вводится дополнительно инертный газ, способствующий турбулизации жидкого потока и увеличению допустимых относительных скоростей жидкой и твердой фаз, так как при этом увеличивается разность уд. весов фаз. Твердая фаза движется вниз по *2* и *5*, совершая при этом зигзагообразное движение. Жидкость движется вверх перекрестно к направлению движения твердой фазы, проходя через *3*. Инертный газ движется вместе с жидкостью, образуя газо-жидкостную эмульсию, и попадает в камеру *6* с перфорированной стенкой *7*, через отверстия которой поступает под следующую верхнюю тарелку. Рекомендуются размеры твердых частиц от 0,08 до 6 *мм*. При этом может быть достигнута максим. скорость жидкой фазы в свободном сечении колонны 0,3—1,5 *м/мин*. Аппарат может быть использован для проведения экстракционных, адсорбционных, каталитич. и других процессов.



И. Слободяник

50639 П. Установка для абсорбции газов жидкостями. Пражмовский, Брунне, Сверчинский (Urządzenie do przeprowadzania absorpcji gazów w cieczach. Prażmowski Marian, Brunne Stanisław, Swierczyński Stanisław) [Zakłady Cynkowe Welnowiec]. Польск. пат. 39485, 12.02.57

Предлагается установка, в которой жидкость под небольшим давлением через патрубки подается в самую узкую часть трубки Вентури, где она распыляется струей газа на мелкие капли. Газ вместе с каплями жидкости поступает тангенциально в нижнюю часть цилиндрич. абсорбера. Абсорбция начинается в трубке Вентури и заканчивается в абсорбере, в который из центральной трубы через ряд небольших сопел подается дополнительное кол-во жидкости. Благодаря интенсивному распылению жидкости создается большая поверхность фазового контакта. Не абсорбированный газ удаляется из верхней части абсорбера, а жидкость, содержащая абсорбированный газ, из его нижней части. При необходимости стенки абсорбера могут снаружи охлаждаться водой при помощи оросительного устройства.

В. Сокольский

50640 П. Процесс и аппарат для экстракции в системе жидкость — жидкость. Майё (Process and apparatus for liquid-liquid extraction. Mayeux Samuel J., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2776329, 1.01.57

Предлагается при проведении процесса экстракции в системе жидкость — жидкость в колонну с горизонтальными перфорированными перегородками для улучшения межфазового взаимодействия вводить инертный газ. В колонну диам. 0,45 *м*, состоящую из 5 секций с расстоянием между перфорированными тарелками 0,75 *м* и с диаметром отверстий в них 5 *мм*, вводили в качестве сплошной фазы смесь бутена и бутадиена, в качестве дисперсной — р-р медноаммиачного ацетата. Опыты показали, что введение в колонну инертного газа (N_2) повышает к. п. д. ступени на 4—4,5%. К. С.

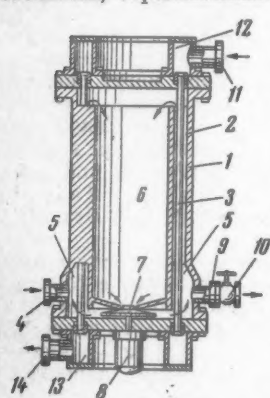
50641 П. Аппарат и метод для отделения сыпучих материалов от растворителей. Курц (Apparatus and method for separating solids, solvents, and gases. Kurtz Arthur E.) [Wurster & Sanger, Inc.]. Пат. США 2778123, 22.01.57

При отделении различных экстрагирующих р-рителей (Р) от хрупких или мелкоизмельченных сыпучих материалов существующими методами возникают затруднения, связанные с уносом твердых частиц парами Р, выделяющимися при его нагревании. Для устранения указанного недостатка предлагается вертикальный цилиндрич. аппарат с конич. верхней крышкой, внутри которого установлено несколько горизонтальных кольцевых тарелок с центральными переливными стаканами. Смесь твердых частиц и Р, подаваемая из экстрактора, поступает через штуцер, расположенный на крышке, и пересыпается далее с тарелки на тарелку. На каждой тарелке слой смеси непрерывно перемешивается скребками, закрепленными на вертикальном валу. На верхнем конце вала, над верхней тарелкой, закреплен расширяющийся книзу полый конус, нижний диаметр которого больше внутреннего диаметра переливного стакана. Нагревание смеси

осуществляется паром, подаваемым в паровую рубашку аппарата и в пространство между тарелками. Пары Р поднимаются по переливным стаканам и попадают в пространство под крышкой. При этом происходит резкое уменьшение скорости паров, что вызывает осаждение достаточно крупных частиц на верхнюю тарелку. Далее пары Р удаляются из аппарата по трубе, установленной в центре верхней крышки. Окончательная очистка паров производится увлажнением пылевидных частиц. С этой целью в отводную трубу через сопла производится впрыскивание чистого Р. Твердые частицы, осевшие на внутренней поверхности переливных стаканов, удаляются скребками, закрепленными на том же валу. Выгрузка твердых частиц производится из нижней части аппарата. Б. Сумм

50642 П. Реактор для проведения непрерывного взаимодействия жидкостей с подводом или отводом тепла. Ватерен (Method and reactor for continuously reacting liquids while adding or removing heat. Wateren Cornelius van de) [Shell Development Co.]. Пат. США 2762682, 11.09.56

Реактор состоит из цилиндрич. корпуса *1* с круглыми каналами *2*, в которых находятся теплообменные трубки *3* для нагревания или охлаждения реагирующей жидкости (Ж). Ж поступает через штуцер *4* в кольцевую камеру *5* и движется вверх по кольцевым сечениям, образованным *1* и *3*; при этом происходит теплообмен между Ж и движущимся по трубам теплоносителем или хладагентом. Нагретая или охлажд. Ж переливается во внутреннюю камеру *6*, где происходит р-ция, откуда Ж попадает через отверстие в днище аппарата на рабочее колесо *7* центробежного насоса, приводимого в движение электромотором *8*. Часть Ж попадает опять в кольцевые сечения и вместе с вновь поступающей Ж возвращается в *6*, а другая часть через штуцер *9* отводится из аппарата. Время нахождения Ж в аппарате определяется уровнем Ж в *6* и регулируется степенью открытия вентиля *10*. Теплоноситель или хладагент поступает через штуцер *11* в верхнюю кольцевую камеру *12* и отводится из нижней кольцевой камеры *13* через штуцер *14*. Реактор может быть применен для сульфирования углеводородов, в частности алкилбензолов. И. Слободяник



50643 П. Аппарат высокого давления для процессов гидрирования в жидкой фазе, содержащей взвешенные частицы катализатора. Берг, Дирикс, Хольцрихтер, Шольдерер (Hochdruckkapparatur für Hydrierungen in der Sumpfphase. Berg Otto, Dierichs Helmut, Holzrichter Hermann, Scholderer Adolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960201, 21.03.57

Предложено усовершенствование вертикального цилиндрич. аппарата, состоящее в том, что внутри аппарата размещены теплообменники из U-образных труб. Каждый теплообменник состоит из нескольких труб, концы которой объединены в коллекторы. Выводы коллекторов (подводящего и отводящего теплоноситель) проходят через крышку и днище аппарата. Помимо внутренних теплообменников, в аппарате предусмотрена наружная теплообменная поверхность, выполненная в виде приваренных к стенкам аппарата змеевиков. Такое распределение теплообменной поверхности создает приблизительно одинаковые условия теплообмена по всему сечению аппарата и позволяет поддерживать различную т-ру в верхней и нижней его половинах, что имеет важное значение для проведения некоторых технологич. процессов. Равномерность теплообмена по сечению аппарата обеспечивается дополнительно тем, что впрыскивание подлежащей гидрированию смеси производится в различных местах. Отвод продуктов р-ции осуществляется сверху аппарата. В. Реутский

См. также: Механизм фильтрования под давлением 51043. Очистка газа в рукавных фильтрах 51107. Центрифуга для отделения загрязнений от суспензий 52397. Регулирование работы дистилляционной колонны 50650. Применение электронной счетной машины в ректификац. колонне 50651. Сушка 51026

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

50644. Регулирование процессов и автоматизация.— (Process control and automation.—), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, 520—524 (англ.)

Обзор литературы в области применения аналоговых и цифровых вычислительных устройств, регуляторов и их элементов, систем регулирования процессов, автоматизации. Библ. 304 назв. И. Ихлов

50645. Автоматизация в химической промышленности. Винклер (Die Automatisierung in der chemischen Industrie. Winkler Otto), Chem. Ingr-Techn., 1958, 30, № 1, 1—7 (нем.; рез. англ., франц.)

В современной технике измерений и автоматич. регулирования в хим. пром-сти большую роль играет дистанционное измерение. Применение пневматич. или электрич. передачи показаний приборов на щит управления позволило изолировать щитовую от производственных помещений, значительно уменьшить габариты щита и облегчить условия обеспечения взрывобезопасности приборов на щите. Рекомендуется применение щита управления с мнемосхемой, в которой смонтированы только оптич. сигналы. На этом же щите помещаются регистрирующие приборы. Управление процессом производится с пульта управления, на котором размещены малогабаритные указывающие приборы и ручки дистанционного управления. Применяемые для контроля т-р переключатели одновременно с подключением к измерителю данной точки включают соответствующий световой сигнал на мнемосхеме. Указывается на недостаточное внедрение аналитич. приборов и аналоговых счетно-решающих устройств. Применение больших счетно-решающих устройств и машин цифровой информации не рекомендуется, так как в случае отказа такой машины необходима остановка всего произ-ва, а надежность работы таких машин еще недостаточна. Указывается, что в большинстве случаев кол-во обслуживающего персонала уже доведено до миним., диктуемого условиями техники безопасности. Для создания хим. автоматич. з-да необходимо проведение еще многих н.-и. работ. И. Ихлов

50646. Исследования возможностей автоматизации. Симс (Making feasibility studies for automation. Sims E. Ralph Jr), Automatic Testing, 1957, 4, № 6, 54—59 (англ.)

Освещены вопросы экономич. оценки возможностей автоматизации производственных процессов в целях повышения производительности труда, снижения себестоимости и повышения качества продукции как для действующих, так и для вновь сооружаемых произ-в.

Приведены примеры частичной и полной автоматизации произ-в черепицы, для которых произведен подробный экономич. анализ капитальных и трудовых затрат, составлены расчеты себестоимости продукции и определено время окупаемости автоматизации.
А. Леонов

50647. **Измерительная техника как наука.** Стрикер (Technika pomiarów jako nauka. Striker György), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 7, 257—260 (польск.)

50648. **Контрольно-измерительные приборы для небольших химических установок.** Гринсмит (Instrumentation in a small fine chemical works. Greensmith D. E. B.), Manufact. Chemist, 1958, **29**, № 1, 5—8 (англ.)

Рассмотрены схемы оснащения контрольно-измерительными приборами установок для процессов нитрования, катализа в паровой фазе, парогенераторов, систем производственной вентиляции и др.
А. Ровинский

50649. **Исследование станции абсорбции содового производства как объекта регулирования.** Потрашков В. И., Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, **10**, 244—273

Рассматривается система регулирования конц-ии аммиака в жидкости, проходящей две ступени абсорбции. Расчет статич. характеристик двух ступеней абсорбции на основании тепловых балансов абсорберов показывает, что регулирование конц-ии аммиака в жидкости сводится к регулированию т-ры жидкости на выходе из первого абсорбера. В качестве регулятора используется уравновешенный мост с пневматич. изодромным регулятором, имеющим элемент предварения.
Г. Людмирская

50650. **Исследование чувствительности дистилляционной колонны к нарушениям режима. Часть I. Решение уравнений.** Розенброк (An investigation of the transient response of a distillation column. Part I: solution of the equations. Rosenbrock H. H.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, **35**, № 5, 347—351. Discuss., 361—367 (англ.)

Решение дифференциальных ур-ний, описывающих массообмен в тарельчатых дистилляционных колоннах, обычными методами основывается на ряде упрощающих допущений и не дает правильного представления о происходящих процессах, затрудняя сопоставление расчетных и эксперим. данных. Анализ возможных способов точного решения ур-ний показал, что наиболее целесообразно применение электронной счетной машины, для которой составляется соответствующая программа вычислений. Возможно решение одной из следующих задач: 1) установить ряд систем, для которых может быть произведено непосредственное сопоставление теоретич. и эксперим. данных; 2) изучить ход периодич. ректификации; 3) определить время достижения стационарного режима промышленной колонной и установить показатели ее работы, что необходимо при проектировании; 4) исследовать чувствительность колонны к нарушениям режима для выбора системы и аппаратуры контроля и регулирования. При решении предполагается, что удерживающая способность колонны в отношении пара несущественна, жидкость полностью. перемешивается на тарелке, давление в колонне одинаково во всех ее частях, эффективность тарелок не изменяется во времени. Изложена методика составления программы вычислений для электронной счетной машины применительно к бинарным смесям. Установлено, что время, затрачиваемое для осуществления полного цикла расчетов, изменяется от 5 мин. при 5 тарелках в колонне и до 100 мин. при 300 тарелках.
Ю. Петровский

50651. **Использование электронной счетной машины для анализа работы ректификационной колонны.** Энгел (Fractionating column. Engel Howard L.), Control Engng, 1957, **4**, № 9, 144—147 (англ.)

Рассмотрены возможности применения электронной счетной машины для определения оптимальных условий работы колонны для ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. Приведены основные ур-ния и программа вычислений, результаты которых могут быть использованы для автоматич. регулирования работы колонны.
Ю. Петровский

50652. **Счетно-решающие устройства, математика и статистика.**— (Computers, mathematics and statistics.—), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 8, 512—519 (англ.)

Обзор литературы по вопросам: а) автоматич. счетно-вычислительных устройств (в области программирования, обучения персонала, применения для научных целей и моделирования, спец. применений, тенденций в развитии); б) математики (в области теории автоматич. регулирования, расчета теплопередачи, числовых методов решения дифференциальных ур-ний, решения рядов); в) статистич. методов для расчета данных экспериментов, для регулирования качества, в области науки и исследования. Библ. 268 назв.
И. Ихлов

50653. **Измерение уровня раздела жидкостей. Часть I. Весовые методы измерения.** Хакман (How to measure liquid interface levels. Part I. Mass methods of interface level measurement. Hackman J. R.), ISA Journal, 1957, **4**, № 12, 554—557 (англ.)

Рассматриваются различные поплавковые и пьезометрич. приборы для измерения уровня раздела (УР) жидкостей, однако показания этих приборов зависят от плотности жидкостей. Приводится также схема измерения УР, в которой изменения плотности не влияют на показания прибора. По этой схеме в жидкость погружаются 4 пьезометрич. трубки на различную глубину (2 в нижнюю и 2 в верхнюю жидкость). Три пневматич. датчика дифференциального давления измеряют разность давления между трубками. При помощи двух реле вычитания и одного — деления получают на выходе сигнал, пропорциональный УР, не зависящий от плотности жидкости. Эта система довольно сложна и дорога и ее следует применять только в случае применения пневматики для измерения и регулирования всех остальных параметров процесса.
И. Ихлов

50654. **Измерение расхода жидкости с точностью 0,5%.**— (Meters fluid flow to halfpercent accuracy.—), Chem. Process., 1957, **20**, № 2, 120—122 (англ.)

Фирма Ramapo Instrument Co. выпускает датчик (Д) для измерения расхода жидкости. Д состоит из корпуса, помещаемого в разрез трубопровода, через который пропускается измеряемый поток жидкости. В центре корпуса на рычаге помещено тело, на которое оказывает давление динамич. действие потока. Это давление через рычаг и упругую трубку передается мостику проволочных тензометров. Выходной сигнал с этого мостика может быть передан на большое расстояние вторичному прибору. Д рассчитан для давлений до 350 *кГ/см²* и т-р до 150°. Все детали Д, подвергающиеся воздействию измеряемой жидкости, изготовлены из стали типа 18-8, тефлона или Кел-Ф, что позволяет применять его для агрессивных жидкостей. Д выпускается четырех основных типов (ДУ $^1/_2''$, $^3/_4''$, 1″ и 1,25″) для перекрытия диапазона от 22 до 26 000 *л/час*. Точность измерения при применении дешевого вторичного прибора 1,5%. При учете поправок на плотность жидкости и стабилизации усилителя можно повысить точность измерения до 0,5%. Д позволяет измерять пульсирующий поток, переходные процессы и расход при изменениях направления

потока. Д пропускает частоты до 100 *гц*. Отношение миним. расхода к максим. расходу для данной шкалы 1 : 10. И. Ихлов

50655. **Сильфонный расходомер. Хорват** (Sumačný prietokomer. Horváth Vladimír), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 530—532 (словацк.; рез. русск., англ.)

Описан сильфонный расходомер, позволяющий производить дистанционное измерение кол-ва жидкости, протекающей через трубопровод. Относительная ошибка измерений составляет 2,49%. Н. Туркевич

50656. **Измерение пульпы фосфорной кислоты магнитным расходомером.**— (Meters phosphoric acid slurry — magnetically.—), Chem. Process., 1957, **20**, № 4, 112—113, 116—117 (англ.)

В произ-ве суперфосфата был применен магнитный расходомер (Р) для измерения расхода пульпы фосфорной к-ты. Так как этот Р не вносит дополнительных сужений в трубопровод, Р не забивался и в нем не оседали кристаллы. Внутренняя поверхность Р футеровалась пластмассой, стойкой в данной среде и устойчивой против эрозии измеряемой жидкостью. И. Ихлов

50657. **Зависимость между падением давления в диафрагме и числом Рейнольдса для ньютоновской жидкости. Хасэгава, Хираи** (Hasegawa T., Hirai E.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 10, 660—665 (японск.; рез. англ.)

На основании многочисленных эксперим. данных для труб диам. 25—152 *мм* выведены ур-ния для определения скорости жидкости в зависимости от падения давления в диафрагме. С. Крашенинников

50658. **Калибровка и точность расходомеров с трубой Вентури. Чаннон** (Calibration and accuracy of venturi meters. Channon R. D.), Water and Water Engng, 1957, **61**, № 742, 534—536 (англ.)

Так как расходные коэф. трубы Вентури (ТВ), рассчитанные для различных случаев, не расходятся с экспериментальными данными более чем на ±0,75%, ТВ не требуют калибровки. Для такой точности измерения необходимо: а) устранение завихрений потока до и после ТВ; б) работа с числами Re, не ниже допустимых; в) точность геометрич. размеров ТВ; г) отсутствие шероховатости в ТВ и в трубопроводе. Таким образом, основные погрешности измерения зависят не от изготовителя, а главным образом от того, как ТВ используются. В случае наличия больших резервуаров с точно известными геометрич. размерами можно проверять калибровку ТВ путем налива (или слива) жидкости в эти резервуары. В большинстве случаев достаточно проверить геометрич. размеры и обработку ТВ и проконтролировать вторичный прибор Hg-манометром. И. Ихлов

50659. **Измерение количества низко-кипящих жидкостей. Батчелдер** (How to meter highly volatile liquids. Batchelder George E.), Petrol. Process., 1957, **12**, № 8, 70—73 (англ.)

Рассматриваются схемы установки счетчиков для измерения кол-ва перекачиваемых низкокипящих жидкостей (жидкий O_2, CO_2), а также правила, рекомендуемые для установки измерительной аппаратуры, обеспечивающие наименьшее испарение проходящей жидкости. Г. Людмирская

50660. **Упрощение эксплуатации термопар. Уэйермаллер, Зиммер** (Decreases thermocouple maintenance 75%. Weyermuller Gordon, Zimmer A. A.), Chem. Process., 1957, **20**, № 9, 78—80 (англ.)

На хим. з-де фирмы Davison Chemical Co установлен прибор (П), который позволяет обнаруживать и устранять дефекты термопар. При нажатии соответствующей кнопки П отсоединяет пирометр от термопар и в термоэлектродные провода подается импульс ~400 *в*. Этот импульс сваривает все места плохих контактов в цепи и таким образом восстанавливает термопару. Кроме того, П при помощи светового сигнала указывает на исправность цепи термопары. Установка П снизила эксплуатационные расходы по обслуживанию термопар на 75%. П работает с 1955 г. И. Ихлов

50661. **Автоматические терморегуляторы гальванических ванн. Маслов Н.,** Машинно-тракт. станция, 1958, № 2, 50—51

Описывается система автоматич. регулирования т-ры электролита при различных гальванич. процессах. Автоматич. терморегулятор состоит из манометрич. дистанционного термометра с электроконтактным устройством ТС-100, реле МКУ-48 и магнитного пускателя и электрич. нагревателя в виде спирали, помещенной в кварцевые трубки, которые находятся в электролите. Колебания т-ры не превышают ±2°. Г. Людмирская

50662. **Непрерывно действующие анализаторы потока — ключ к повышению эффективности процессов. Фраде** (Continuous stream analysis — your key to process profits. Fraade D. J.), Process Control and Automat., 1957, **4**, № 6, 213—217 (англ.)

Описана конструкция дифференциального рефрактометра для определения разности коэф. преломления жидкостей. Рефрактометр может применяться: а) для анализа смесей спиртов с водой (при этом чувствительность его достигает 1,3% для метанола, 0,04% для этанола и 0,03% для изопропилового спирта); б) для определения стирола в этилбензоле с возможностью обнаружения 0,03%; в) для регулирования смешения стирола с дивинилом, где возможно обнаружить колебания в составе в 0,1%; г) для контроля и регулирования фракционных колонн. Приведены схемы автоматич. регулирования смешения и фракционной колонны с применением рефрактометра. Максим. чувствительность рефрактометра — $1 \cdot 10^{-5}$ коэф. преломления. Другим прибором, пригодным для регулирования состава в-в, является вискозиметр (В). Описан В с падающим поршнем. Типичными применениями этого В являются: а) регулирование подачи р-рителя в краски; б) определение конечной точки полимеризации; в) контроль и регулирование смешения нефтепродуктов. Диапазон измерения В от 0,1 до 10^6 *спз*. Имеются модификации В для работы при т-ре до 300°. И. Ихлов

50663. **Непрерывно действующие анализаторы потока — ключ к повышению эффективности процессов. Фраде** (Continuous stream analysis — your key to process profits. Fraade D. J.), Process Control and Automat., 1957, **4**, № 7, 269—274 (англ.)

Описывается принцип действия, устройство и применение трех приборов непрерывного действия газового хроматографа, колориметра и измерителя влажности газа (фирмы Beckman Instruments Inc., Consolidated Electrodynamics Corp. и Norcross Corp.). 1. Газовый хроматограф состоит из двух компактных блоков — анализатора во взрывобезопасном алюминиевом кожухе и управляющего блока, который может располагаться на расстоянии до 150 *м* от анализатора. В блоке анализатора помещается спиральная колонка диам. $^1/_4$—$^3/_8$″ и длиной до 15 *м*, пробоотборный клапан с соленоидным управлением, детектор теплопроводности, регулятор расхода газа-носителя и все необходимые подогреватели и терморегуляторы. Управляющий блок содержит все элементы управления, хронирующие механизмы и устройство для приема сигнала с детектора. 2. Колориметр состоит из проточной ячейки, через которую проходит поток жидкости и перпендикулярно к нему — луч света, камеры с источником света и фильтром с одной стороны ячей-

ки и камеры с приемным устройством — с другой. 3. В измерителе влажности газа поток отобранного газа непрерывно проходит через электролизную ячейку, на внутренней поверхности которой намотаны в виде двойной спирали две платиновые проволоки. Пространство между спиралями покрыто вязкой пленкой частично гидрированной пятиокиси фосфора. К спирали подводится постоянное напряжение, которое производит электролиз воды, абсорбированной из газа. Величина тока электролиза по закону Фарадея связана с кол-вом поглощенной воды и, таким образом, с влажностью газа. По всем трем приборам отмечены многочисленные примеры применения.

В. Ремнев

50664. **Периодические измерения и регулирование вязкости жидкостей. Цигелка** (Periodické měření a regulace viskosity kapalin. Cihelka B.), Strojírenství, 1957, 7, № 8, 622—624 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Автоматический регулятор заключает в себе измерительный элемент, работающий по принципу вискозиметра с падающим шариком. Разность времени падения шарика и заданного времени отмечается с помощью индукционной катушки и реле в виде светового сигнала и записи; при отклонении вязкости от заданной приводится в действие механизм дозатора, подающего в сосуд необходимое кол-во р-рителя.

Е. Стефановский

50665. **Автоматическое регулирование pH. Тояма** (Tohyama Takeshi), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 12, 585—592 (японск.)

50666. **Инфракрасный анализатор для контроля состава атмосферы печи. Гаррисон** (Infrared analyzers monitor furnace atmospheres for improved heat treating of steel products. Garrison J. L.), Industr. Heat, 1957, 24, № 10, 2011—2012, 2014, 2016 (англ.)

Описано действие бездисперсного ИК-газоанализатора с негативной фильтрацией для контроля CO, CO_2 или CH_4 в атмосфере печей. В произ-ве проволоки применяют ИК-газоанализатор фирмы Leeds and Northrup со шкалой 0—3% CO_2.

И. Ихлов

50667. **Электронно-акустический метод оценки физико-механических свойств строительных материалов. Крылов Н. А., Дурасов А. С.**, Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1957, № 9, 16—21

Рассматривается электронно-акустич. метод испытания строительных материалов, который позволяет оценивать физ.-мех. свойства (прочность, деформативную способность и пр.) по значению скорости распространения звуковых волн в образцах или элементах конструкций сооружений без их разрушения. Приводится принципиальная схема разработанного универсального прибора ИПВ-1. Вес прибора 30 *кг*, обслуживается одним оператором.

П. Беренштейн

50668. **Автоматические устройства для непрерывного отбора проб воздуха. Спурный, Полыдорова** (Automatické přístroje pro kontinuální odbor vzorků ovzduší. Spurný Květoslav, Polydorová Marie), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 146—149 (чешск.; рез. русск., англ.)

Автоматический пробоотборник пыли, газов и паров приводится в действие электромотором. Пробы воздуха отбираются автоматически через заданные программой промежутки времени (1 час). Прибор может быть использован в сочетании с дозиметром для определения конц-ии радиоактивных аэрозолей.

Е. Стефановский

50669. **Номограмма для определения пропускной способности клапанов. Дейвис** (Valve flow coefficient. Processing and engineering data. Davis D. S.), Chem. Process., 1957, 20, № 2, 212 (англ.)

Приводится номограмма для определения пропускной способности клапана (расход на единицу падения давления) по диаметру и степени открытия клапана.

С. Крашенинников

50670. **Применение новых задвижек на насосной станции перекачки сточных вод. Куснер** (Sewage pumping stations use novel discharge valve control systems. Kusner Louis), Wastes Engng, 1957, 28, № 12, 670—673 (англ.)

В Филадельфии (США) пущена в эксплуатацию новая станция по перекачке сточных вод. Станция отличается оригинальной конструкцией и расположением оборудования. Все 6 насосов управляются с центрального щита управления, расположенного так, что с него видны все насосы и задвижки (З). Насосы снабжены ручными З на всасывающей стороне и моторными З на нагнетании. Последние З приводятся в действие двухмоторными исполнительными механизмами. Один из моторов — переменного тока — служит для нормальной работы, а второй — постоянного тока — предназначен для аварийного закрытия З при отключении электроэнергии. Для этой цели установлена аккумуляторная батарея с автоматич. зарядкой. При отключении электроэнергии автоматически включается резервный фидер. Показывается, что стоимость установки электромоторных З ниже стоимости гидравлич. З. Описана примененная на станции система блокировки.

И. Ихлов

50671. **Применение пневматических регуляторов для распределения газа по карбонизационным колоннам. Коробчанский Е. Е., Каминский В. М.**, Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 199—211

Приводится описание системы автоматизации станции карбонизации, выполняющей автоматич. распределение газа по карбоколоннам из общего коллектора при сохранении в нем постоянного заданного давления. Автоматизация осуществлена с помощью пневматич. регуляторов расхода типа 04-ДП-610, в которые были внесены некоторые изменения. В процессе эксплуатации этой системы получено устойчивое регулирование при различных режимах работы и значительных возмущениях, возникающих в системе, и выявлен ряд преимуществ по сравнению с системой распределения газа при помощи гидравлич. регуляторов.

Г. Людмирская

50672. **Автоматическое регулирование производства суперфосфата по консистенции фосфатного шлама. Хабек, Зингер** (Automatická regulace výroby superfosfátu podle konsistence fosfátové břečky. Chábek K., Singer D.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 524—529 (чешск.; рез. русск., англ.)

Регулирующий прибор измеряет нагрузку мотора последней мешалки смесителя; при ее отклонении от заданной нормы с помощью сервомотора приводится в действие клапан, регулирующий приток серной к-ты. Применяется при непрерывном способе произ-ва.

Е. Стефановский

50673. **Автоматизация производства калийных солей. Лурье И. С., Колпиков Г. Г., Злобинский А. Г.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 767—773

Рассматриваются принципиальные схемы автоматизации контроля и регулирования (отделений растворения, отстаивания, вакуум-кристаллизации, сгущения, фильтрации и сушильного) произ-ва хлористого калия методом растворения и кристаллизации применительно к условиям производственного процесса Березниковского калийного комбината. Помимо стандартных теплотехнич. приборов общего назначения, в схемах предусмотрена установка специально разработанных регулирующих γ-плотномера солевого шлама и фотоэлектрич. мутномера на полупроводниковых фотосопротивлениях. Приводится описание конструк-

ции последнего. Отмечается, что предложенные схемы могут быть в значительной степени использованы также в произ-ве других калийных солей.
М. Людмирский

50674. Система регулирования циклов дублирует ручное управление. Кларк, Колнер (Time-cycle control system duplicates manual operation. Clarke William C., Callner Norman H.), Chem. Process., 1957, 20, № 7, 151—153 (англ.)

На з-де сухого льда автоматизирован процесс прессования льда на 6 прессах. Все 25 операций каждого пресса производятся автоматически и в определенной последовательности от спец. регулятора циклов. Все операции сблокированы между собой во избежание ложных срабатываний. Кнопки, управляющие операциями прессования, выведены на центральный щит. Применение автоматизации позволило получать сухой лед однородного качества и размеров.
И. Ихлов

50675. Применение электронных блоков со штепсельными разъемами для улучшения эксплуатации. Кларк, Неллиган (Plug- in electronic components for less in-plant maintenance. Clarke William C., Nelligan Tom), Chem. Process., 1957, 20, № 3, 60—63 (англ.)

С начала 1956 г. находится в эксплуатации автоматизированная ф-ка по произ-ву солода, управляемая с центрального щита управления. Т-ра зерна поддерживается постоянной с точностью ±0,5° путем воздействия на подачу охлажд. воздуха, продуваемого через слой зерна через спец. отверстия в полу. Зерно автоматически перемешивается спец. машиной, двигающейся со скоростью 0,3 *м/сек*. Т-ра подаваемого воздуха стабилизирована с точностью 0,8°. Воздух охлаждается холодильной установкой. Т-ра измеряется термометрами сопротивления, включенными в неравновесный мост переменного тока, на выходе которого получают напряжение 0—0,5 *в*. Для регистрации это напряжение сравнивается с напряжением балансирующего трансформатора, вращаемого соленоидным двигателем от усиленного сигнала разбаланса. С этим трансформатором связано перо регистратора. Для целей регулирования это же напряжение сравнивается с напряжением от задатчика, и разность напряжений воздействует на силовое пневматич. реле, управляющее т-рой воздуха. Все электронные блоки снабжены штепсельными разъемами, что позволило обойтись без спец. штата прибористов, так как эксплуатация автоматики свелась к замене ламп и неисправных блоков, которые отправлялись для ремонта изготовителю.
И. Ихлов

50676. Автоматизация работы установок пылеулавливания в цветной металлургии (состояние и перспективы). Корендясев Г. В., Сб. материалов по пылеулавливанию в цветн. металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 72—105

Рассматриваются схемы и аппаратура, получившие применение для автоматич. контроля и регулирования процессов улавливания пыли в цветной металлургии, а также перспективы и направления развития автоматизации. Приводится разбор схем регулирования т-ры, влажности, давления, расхода газов и т. д., а также принципиальных схем автоматич. контроля и управления процессом улавливания пыли в типовых электрофильтрах.
М. Людмирский

50677 К. Приборы для измерений малых разностей давлений газов. Теория, методы исследований и поверка. Белик Н. И. М., Машгиз, 1957, 227 стр., 8 руб.

50678 П. Автоматическое регулирование расхода сыпучих материалов через U-образный трубопровод. Бойсчер, Росс (Automatic control of standpipe and U-bend aeration. Boisture Worth W., Ross James F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2781234, 12.02.57

При прохождении псевдоожиженных сыпучих материалов (катализатора) через U-образные отрезки трубопроводов обычно возникают пробки, забивающие этот трубопровод и препятствующие проходу материалов. Предлагается подавать дополнительный газ для «сжижения» в несколько штуцеров на этом трубопроводе. Расход этого газа должен в 2—5 раз превышать расход, необходимый для «сжижения». Для целей автоматич. регулирования расхода предлагается управлять частью потока этого газа по перепаду давлений на отрезке трубопровода между двумя из штуцеров подачи газа.
И. Ихлов

50679 П. Малоинерционный термометр сопротивления. Макинтайр (Quick response resistance temperature detector. Macintyre John R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2780703, 5.02.57

Конструкция малоинерционного термометра (Т) сопротивления отличается тем, что пространство между чувствительным элементом и карманом Т заполнено плотно набитым пористым материалом, напр. порошком магнезии, пропитанным под вакуумом силиконовой жидкостью (Dow Corning 703), выдерживающей т-ру до 450°. После заполнения жидкостью чехол Т герметично запаивается. Этим путем снижается в 3 раза постоянная времени Т.
И. Ихлов

50680 П. Анализатор для газовых смесей. Прентисс (Analyzer for gaseous mixtures. Prentiss Spencer S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2782103, 19.02.57

В предлагаемом газоанализаторе имеются 2 электрода, покрытые катализатором, способствующим сгоранию горючих компонентов в газовой смеси (содержащей O_2). Под действием процесса горения происходит ионизация воздушного пространства между электродами, и вследствие столкновения ионизированных частиц с электродами возникают импульсы тока, пропорциональные конц-ии. Эти импульсы, после соответствующего усиления, могут быть измерены вторичным прибором. Для работы во взрывоопасной атмосфере электроды могут быть помещены внутри металлич. сетки.
И. Ихлов

50681 П. Полуавтоматический раздаточный клапан. Хомут (Semi-automatic dispensing valve. Homuth Charles G.). Пат. США 2776849, 8.01.57

Предлагается конструкция шарикового клапана для пропановых баллонов. Клапан открывается поворотом его рукоятки на 90°.
И. Ихлов

50682 П. Система регулирования жидкости. Уорнер (Fluid controlling system. Warner Sterling W.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2780877, 12.02.57

Предлагается конструкция многостворчатой заслонки (типа жалюзи), отличающейся отсутствием скользящих частей. Эта заслонка предназначена для регулирования процесса сушки покрытий, где возможно осаждение сконденсировавшегося р-рителя.
И. Ихлов

50683 П. Регулирование расхода и подготовки воды для охлаждения конденсатора. Робинсон (Flow control and treatment of condenser cooling water make-up. Robinson Elbert W.). Пат. США 2780357, 5.02.57

Предлагается схема автоматич. регулирования процесса подготовки и расхода оборотной воды для охлаждения конденсатора. Расход воды, непрерывно сливаемой в канализацию (для поддержания определенного солесодержания), регулируется по расходу конденсата из конденсатора. Уровень воды в чаше градирни регулируется поплавковым регулятором пу-

тем воздействия на подачу свежей воды в систему. В случае необходимости этот регулятор может также воздействовать на клапан слива воды в канализацию. В зависимости от расхода свежей воды подается определенное кол-во к-ты для ее умягчения. И. Ихлов

См. также: Радиоактивный контроль заполнения непрозрачных сосудов в потоке 51403. Прецизионный регулятор давления для систем высокого давления 50148. Контроль давления при литье 52060. Счетчик для бумаги и картона в килограммах 52387. Электромагнитный расходомер 50166. Автоматический регистрирующий дилатометр для измерения термического расширения стекла 51061. Автоматическое регулирование т-ры в пастеризаторах для молока 51882. Автоматический влагомер для сыпучих материалов 50161. Контроль влажности бумажного полотна 52380. pH-метр 50133. Автоматический прибор для определения H_2S и HCN 50136. Анализатор содержания свободной к-ты в травильной ванне 50950. Колориметры 52185, 52186. Масс-спектрометры для анализа нефтепродуктов 51585. Ультразвуковой импульсный метод контроля качества бетона 51142. Программное устройство для коксовых печей 51491. Устройство для дозирования соли в проточную воду 50787. Предохранительные приборы для газовых горелок 51482. Регулирующий клапан для катионитных фильтров 50786. Автоматическое регулирование вращающейся печи, работающей на газообразном топливе 51124. Контроль шихты и состава стекла 51054. Автоматический контроль на установках по произ-ву газов из нефтяного сырья 51606. Автоматический контроль в произ-ве сгущенного и сухого молока 51898. Автоматизация станции для выращивания бактерий на з-дах молочной пром-сти 51932. Автоматический контроль на сахарных з-дах 51731. Терминология, касающаяся регулирующих систем целлюлозно-бумажного произ-ва 52375

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

50684. **Общие сведения о коррозии. Турко** (Generalità sul fenomeno della corrosione. Turco T. Antonio), Galvanotecnica, 1958, 9, № 1, 19—20 (итал.)

50685. **Причины коррозии и борьба с ней. Найт** (The principle and control of rust. Knight R. J.), Refrig. J., 1957, 11, № 3, 32, 44 (англ.)

Рассматривается электрохим. природа коррозии металла и указывается на возможность предотвращения коррозионного процесса путем применения электроизоляционных прокладок между неоднородными металлами или катодной защитой, применением защитных покрытий анода и замедлителей коррозии, сдвигающих потенциал катода. В. Лукинская

50686. **Электродные процессы и коррозия. Стерн** (Fundamentals of electrode processes in corrosion. Stern Milton), Corrosion, 1957, 13, № 11, 97—104 (англ.)

На основании общего разбора кинетики анодного и катодного процесса рассмотрены некоторые конкретные примеры электрохим. коррозии металлов. А. Шаталов

50687. **К вопросу об электрохимическом поведении карбидов хрома и вольфрама. Симодайра, Савада** (Shimodaira Saburo, Sawada Yoshinobu), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 4, 271—275 (японск.; рез. англ.)

Путем снятия поляризационных кривых исследовалось электрохим. поведение карбидов Cr и W в р-рах H_2SO_4 и HCl. Cr_3C_2 стоек в этих к-тах. WC также обладает стойкостью в этих к-тах, но меньшей, чем Cr_3C_2. Из резюме авторов

50688. **Поляризация и коррозия стали в растворах фосфата натрия в присутствии хлор-иона. У Хао-цин, Чжан Минь-минь** (Wu Hao-tsing, Chang Min-min), Хуагун сюэбао, Chem. Ind. and Engng, 1957, № 1, 1—8, 83 (кит.; рез. англ.)

Приводятся кривые катодной и анодной поляризаций, измерены значения стационарных потенциалов φ и водородного перенапряжения η стали в р-рах HCl с добавками замедлителя коррозии Na-фосфата. Добавление Na-фосфата к р-рам HCl (к-та) приводит к увеличению η, сдвигу φ в положительную сторону и при величине такой добавки 0,1 *M* практически полностью тормозит коррозию. Отмечается параллелизм между величиной сдвига φ и уменьшением скорости коррозии для добавок фосфата в кол-ве, $< 0,1$ *M*. Из резюме авторов

50689. **Образование оксидной пленки на хромистых и 18 Cr-, 8 Ni-сталях. Йерян, Дербишир, Радавич** (The formation of oxide films on chromium and 18 Cr- 8 Ni steels. Yearian H. J., Derbyshire W. D., Radavich J. F.), Corrosion, 1957, 13, № 9, 65—75 (англ.)

Электронографическое, рентгеноструктурное и электрономикроскопич. исследование оксидных пленок на Cr-сталях (5—26% Cr), высокохромистых сталях с небольшими добавками Si и Mn, 18/8 Cr-Ni-сталях типа 302 и 303 и некоторых др. сплавах, подвергавшихся окислению на воздухе при 300—700°, позволило считать, что первичная оксидная пленка состоит из тонких и волокнистых кристаллов твердого р-ра $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$, расположенных поверх тонкого слоя окисла с решеткой шпинели. Рост таких кристаллов происходит преимущественно в одном направлении оси волокон. Поэтому нарушения сплошности оксидной пленки не могут быть вызваны механич. напряжениями, а вызываются процессами рекристаллизации, протекающими на всей поверхности оксидной пленки, и в этих местах образуются включения $\alpha \cdot Fe_2O_3$ и твердого р-ра $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ с небольшим содержанием Cr или же ромбоэдрич. кристаллы с высоким процентом Cr_2O_3. А. Шаталов

50690. **Рост сульфидной пленки на железе. Мьюснер, Берченалл** (The growth of ferrous sulfide on iron. Meussner R. A., Birchenall C. E.), Corrosion, 1957, 13, № 10, 79—91 (англ.)

Изучено взаимодействием технич. Fe с парами S в интервале значений упругости пара S (P_{S_2}) 10—500 *мм* рт. ст. и при 650—900°. Применяя метод металлографич. исследования сульфидной пленки, образовавшейся на поверхности Fe-образцов, авторы приходят к выводу, что рост пленки FeS совершается по параболич. закону и лимитируется скоростью диффузии Fe-ионов в решетке сульфида. Выраженная через константу K_r числом эквивалентов Fe, переходящим в сульфид на единицу поверхности в единицу времени, скорость взаимодействия Fe с парами S при постоянной т-ре была найдена пропорциональной $P_{S_2}{}^{1/6}$, в соответствии с теоретич. представлениями относительно равновесия в решетке FeS с катионными дырками. На основании температурной зависимости K_r, представленной графически в координатах $\lg K_r \sim 1/T$, авторы находят энергию активации процесса диффузии Fe-ионов в решетке FeS, равной 20 000 *кал/моль* (при $P_{S_2} = 100$ *мм* рт. ст.). А. Шаталов

50691. **К вопросу о механизме окисления металлов и сплавов. Маркали** (On oxidation mechanisms of metals and alloys. Markali J.), Research, 1957, 10, № 9, 367—369 (англ.)

Исследование образцов Ti, испытывавшихся на воздухе при 300° и в атмосфере кислорода при 500°, по-

казало, что на отдельных участках происходит более интенсивное окисление, чем на других. Поверхность на металле получается шероховатая. В связи с этим законы окисления, выведенные на основании предположения о гладкой поверхности, не во всех случаях применимы. И. Левин

50692. О фигурах, получаемых при окислении на металлических поверхностях. Ямагути (Über Oxydationsfiguren auf Metalloberflächen. Yamaguchi Sh.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 12, 733—735 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведенное электрономикроскопич. исследование окисных пленок, образующихся на пермаллое (Fe-Ni-сплав, содержащий 81,5% Ni), Ni, Fe, Fe-Cr-сплаве, содержащем 13% Cr, при окислении их в соляной ванне KNO_3-$NaNO_3$ при 300°, показало, что окисные пленки на металлич. поверхности представляют собой определенные фигуры окисления (ФО), по которым можно судить о типе решетки металла или сплава. На металлах, имеющих кубич. плоскоцентрированную решетку, ФО представляют гексаэдры и октаэдры; на металлах, имеющих кубич. объемноцентрированную решетку, октаэдры, гексаэдры и додекаэдры. Полученные данные подтверждены результатами рентгеноструктурного исследования. Приведено объяснение образования ФО на основании теории диффузии атомов. М. Кристаль

50693. Исследование стойкости сплавов боридов титана и ниобия против окисления. Нешпор В. С., Самсонов Г. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1584—1588

Исследование стойкости против окисления боридов Ti, Nb и их сплавов, образующих непрерывный ряд твердых р-ров, на воздухе в интервале т-р 450—1000° показало, что в результате окисления поверхность образцов покрывается стекловидной тонкой пленкой борниобиевых и бортитановых солей HBO_2. Предполагаемый состав стекол $x\mathrm{Ti}(\mathrm{B_4O_7})_2 + y\mathrm{Nb_2}(\mathrm{B_4O_7})_5$; x и y зависят от содержания Ti и Nb в сплаве. Авторы приходят к выводу, что наиболее устойчивым по отношению к высокотемпературному окислению является эквимолекулярная смесь $TiB_2 + NbB_2$. Кинетич. ур-ние окисления такой смеси при 800° имеет вид: $(\Delta p)^2 = kt$, где Δp — увеличение веса за время t. А. Шаталов

50694. Исследование действия азота на поверхность железа. Эрдман-Есницер, Вигхардт (Untersuchungen zum Stickstoffeinfluß auf Eisenoberflächen. Erdmann-Jesnitzer Friedrich, Wieghardt Günter), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 11, 669—673 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано действие технич. и чистейшего N_2 на образцы Fe-армко, отожженные в вакууме или атмосфере H_2, и на Fe-порошок, полученный разложением оксалата Fe и обладающий пирофорными свойствами. N_2 пропускали над образцом Fe в трубчатой печи при различной т-ре или над лодочкой с Fe-порошком. После такой обработки и охлаждения в токе N_2 пластинки нагревали до 500° в струе воздуха. Сопоставляя способность к окислению при нагревании на воздухе образцов, подвергнутых предварительному воздействию технич. и чистейшего N_2, авторы приходят к выводу, что в первом случае играют роль следы O_2, под влиянием которых образцы Fe окислялись. С этим же связано ослабление пирофорных свойств Fe-порошка. Нагревание в токе N_2, полностью освобожденного от следов O_2, не снижает способности Fe к окислению на воздухе. А. Шаталов

50695. Действие водорода на стали. Шюц, Робертсон (Hydrogen absorption, embrittlement and fracture of steel. Schuetz Arnold E., Robertson W. D.), Corrosion, 1955, 1, № 7, 33—54 (англ.)

При сравнении хрупкости, являющейся причиной действия насыщ. р-ра H_2S на армко-железо, с водородной хрупкостью, возникающей в результате катодной обработки этой стали, не отмечено никаких явлений, которые следовало бы объяснить коррозионным растрескиванием. Все наблюдаемые явления легко объясняются поглощением H_2: временная зависимость снижения пластичности находится в соответствии с законами диффузии; пластичность со временем возвращается. Различия в кривых зависимости деформации от напряжения, полученных после воздействия H_2S и р-ра насыщ. H_2S, легко объясняются выделением H_2 из стали при атмосферном давлении. В опытах с Fe-сплавами, содержавшими до 30% Ni, установлено, что разрушение при постоянной деформации имеет место как в случае чисто ферритной, так и в случае чисто мартенситной структуры, но оно не происходит, если в сплаве содержится 5—10% аустенита. Для данной конц-ии H_2 в сплаве существует напряжение, ниже которого разрушение не происходит. Не обнаружено никакой зависимости между разрушением и содержанием в сплаве O_2, C и N_2. При воздействии р-ра H_2S кол-во поглощенного H_2 Fe-сплавом зависит в первую очередь от хим. состава сплава, а не от его структуры. В условиях же катодной обработки в р-ре H_2SO_4 сплав с 30% Ni, имеющий мартенситную структуру, растворяет в 3 раза больше H_2, чем этот же сплав с аустенитной структурой. В сплаве с 10% Ni с ферритной и мартенситной структурами такого изменения содержания H_2 не наблюдается. Кол-во H_2, поглощенного сплавом при катодной обработке в H_2SO_4 как в присутствии сернистого соединения, так и без него, находится в такой же зависимости от плотности тока, как и перенапряжение H_2 $[\mathrm{H}] = a + b\lg i$, где a и b — константы, а i — плотность тока. Незначительное содержание CS_2 в р-ре H_2SO_4 приводит при плотности тока 0,3 *ма/см²* к увеличению кол-ва поглощенного H_2 в 15 раз. Наибольшее проникновение H_2 наблюдалось у ферритного сплава с 10% Ni, наименьшее — у аустенитного сплава с 30% Ni. Нагартованные стали поглощают бóльшие кол-ва H_2, чем ненагартованные. Причиной разрушения сталей в средах, содержащих H_2S, является водородная хрупкость, а не коррозионное растрескивание. И. Левин

50696. Коррозия металлов сероводородом при высокой температуре. Цейтлин Х. Л., Мерзлоухова Л. В., Стрункин В. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1553—1558

Результаты эксперим. работы по определению коррозионной стойкости (КС) Al, сплава типа ЭИ595, Cu, стали 1Х18Н9Т, углеродистой стали и чугуна при воздействии на них сухого H_2S (I), сильно разб. азотом I, и смеси I с водяными парами показали, что в сухом I при высокой т-ре наибольшей КС обладают Al и сплав типа ЭИ595. Наименьшей КС обладает Cu, которая сильно разрушается даже при 170°. Максим. температурный предел удовлетворительной стойкости испытанных в сухом I металлов: для сплава типа ЭИ595 550°; для Al 425° (т-ра ограничивается падением механич. прочности, а не КС); для стали 1Х18Н9Т 360° и углеродистой стали, чугуна 250°. Разбавление I азотом до соотношения 1 : 10 снижает коррозию перечисленных металлов. Однако, начиная с 500°, разбавление I практически не сказывается на скорости разрушения чугуна и стали, достигающей при этом значительных размеров. Максим. температурный предел удовлетворительной стойкости металлов в сухом сильно разб. азотом I составляет: для сплава типа ЭИ595 650°; для Al 425°; для стали 1Х18Н9Т 420°, для стали и чугуна 300°. Добавление водяного пара к I при т-ре < 200° несколько снижает КС, при более высоких т-рах или тормозит процесс коррозии или

не оказывает существенного влияния на него. Температурный предел удовлетворительной стойкости в этой среде (I + водяной пар) такой же, как в случае разб. азотом I: для сплава типа ЭИ595 650°; для Al 425°, для стали 1Х18Н9Т 420°; для чугуна и стали 250°. При испытании во всех указанных средах Cu оказалась наименее стойкой. Сравнивается КС перечисленных металлов в сухом I и сухом Cl_2, а также в этих средах с водяным паром. При этом отмечается, что в сухом Cl_2 при высокой т-ре Fe и его сплавы обладают меньшей КС, чем в сухом I. В присутствии водяного пара, наоборот, I разрушает металлы сильнее, чем Cl_2.
А. Тумовский

50697. **Низкотемпературная коррозия газообразными продуктами сгорания нефти. Меррей** (A review of low temperature corrosion from the combustion gases in oil burning plant. Murray G. F. J.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 9, 280—287. Discuss., 287—292 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрены факторы, вызывающие коррозию (К) под влиянием SO_2, SO_3 и водяных паров, арматуры котельных установок, работающих на жидком топливе. Скорость К возрастает при достижении т-ры начала конденсации (ТНК) H_2SO_4 на более холодных местах дымоходов. При увеличении содержания S в жидком топливе от 0 до 1% ТНК заметно возрастает, а степень превращения (СП) $SO_2 \rightarrow SO_3$ понижается. Последующее увеличение кол-ва S лишь незначительно сказывается на ТНК и СП. Каталитич. влияния соединений V в золе жидкого топлива на величину СП не обнаружено. Отмечается также отсутствие влияния формы соединений, в которых в жидком топливе находится S. ТНК может быть снижена, если в топочные газы каким-либо способом вводить MgO, ZnO или доломит. Существенное понижение ТНК, а вместе с тем и интенсивности К дает введение NH_3 в топочные газы, имеющие т-ры $\leqslant 350°$. А. Шаталов

50698. **Исследование механизма атмосферной коррозии железа в присутствии сернистого газа как агрессивного агента. Иофа З. А., Беспроскурнов Г. Г.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2236—2244 (рез. англ.)

Исследование скорости коррозии (К) Fe-армко в атмосфере, содержавшей SO_2 в различных кол-вах и с различной относительной влажностью, показало, что интенсивная К Fe начинается при достижении порога относительной влажности в пределах 65—70%, однако скорость К со временем сравнительно быстро уменьшается в результате торможения этого процесса слоем образовавшейся ржавчины. Увеличение конц-ии SO_2 в атмосфере сопровождается увеличением толщины пленки продуктов К, образовавшихся в начальный период до того, как наступает замедление процесса. К Fe в атмосфере H_2 и N_2, загрязненной SO_2, протекает практически с одинаковой скоростью и несколько более высокой, чем в атмосфере O_2. Сопоставлением данных о коррозии Fe в атмосфере и водн. р-рах, содержащих SO_2, сделан вывод об электрохим. механизме этих процессов. Образующаяся в адсорбционной пленке влаги при растворении O_2 H_2SO_3 выполняет роль катодного деполяризатора, восстанавливаясь при этом до S^{2-}-ионов. Последние в свою очередь стимулируют анодный процесс. Суммарная р-ция коррозии Fe согласно данным анализа продуктов К в атмосфере влажного SO_2, не содержащей O_2, выражается ур-нием: $SO_2 + 2H_2O + 2Fe \rightarrow FeS + 2Fe(OH)_2$. В присутствии O_2 происходит окисление $Fe(OH)_2$ до FeOOH. А. Шаталов

50699. **Коррозия под влиянием выступающей зоны металла над электролитом. Херш** (Corrosion as affected by a zone of metal emerging from the corrosive. Hersch P.), Nature, 1957, 180, № 4599, 1407—1408 (англ.)

Описаны колич. эксперименты, объясняющие механизм коррозии при частичном погружении металла в р-р электролита. Отмечается, что поверхность частично погруженного металла в электролит состоит из 4 зон: А — полностью погруженной, не прилегающей непосредственно к ватерлинии; В — узкой полосы, примыкающей непосредственно к уровню воды; С — верхней полосы, прилегающей к ватерлинии, и Д — поверхности выше полосы С. Зона С играет большую роль в снабжении зоны В кислородом. Кислород, растворяясь у мениска (зона С) и диффундируя через короткий путь электролита, достигает поверхности В, где металл катодно восстанавливается. А. Рейхштадт

50700. **О коррозионно-усталостной прочности металлических стержней, применяемых с целью интрамедуллярной фиксации. Калнберз**, Ортопедия, травматол. и протезир., 1957, № 5, 41—44

Переломы стальных металлич. стержней при использовании в качестве интрамедуллярных фиксаторов оцениваются как результат понижения коррозионно-усталостной прочности стали. Рассматривая коррозию стержней, находящихся в тканях организма, как электрохим. процесс, необходимо уделять большее внимание тщательной обработке поверхностей. Тем самым будет уменьшено кол-во ослабленных мест (углублений от рисок и др.). Путем создания надлежащей иммобилизации можно уменьшить переменные напряжения, которые, действуя на металл, вызывают большую электрохим. неоднородность его поверхности. Следует признать желательным испытание для изготовления металлич. стержней других металлов, обладающих более высокими антикоррозионными свойствами. Из резюме автора

50701. **Коррозия титана в расплавленных соляных ваннах. Штрауманис, Хуан** (Korrosion des Titans in geschmolzenen Salzbädern. Straumanis M. E., Huang Y. P.), Metall, 1957, 11, № 12, 1029—1032 (нем.)

Результаты лабор. испытаний Ti в расплавленном NaCl в присутствии солей тяжелых металлов (СТМ) и результаты изучения влияния на скорость коррозии (СК) Ti степени его чистоты и отсутствия в атмосфере кислорода показали, что СК Ti в расплавах NaCl, содержащих СТМ, в атмосфере воздуха значительно больше, чем в атмосфере He и что в обоих случаях СК возрастает с увеличением в расплаве конц-ии СТМ. Наибольшее увеличение СК Ti наблюдается в присутствии $CdCl_2$, несколько меньшее в присутствии $CoCl_2$ и еще меньшее в присутствии CuCl. Присутствие $FeCl_3$ мало влияет на коррозионную активность расплавов и степень его влияния не зависит от кол-ва присутствующего $FeCl_3$. В атмосфере воздуха несколько более коррозионностойким по сравнению с 99,9%-ным Ti является 97,5%-ный Ti. Установлено также, что увеличение СК Ti в расплавленном NaCl в присутствии СТМ вызывается не электрохим. явлениями, а ускоренным диспергированием Ti вследствие присутствия в расплаве СТМ. Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного анализа продуктов коррозии, полученных при испытании Ti. М. Кристаль

50702. **Поведение легких металлов и сплавов в коррозионных средах. Эрангель, Лелон** (Les métaux et alliages légers en milieu corrodant. Hérenguel J., Lelong P.), La nature, 1957, № 3271, 445—450 (франц.)

Рассматриваются вопросы антикоррозионной защиты легких металлов и сплавов с помощью покрытий.
А. Шаталов

50703. Коррозия хрома в кислых окислительных растворах. Куртепов М. М. В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 204—207

Изучена коррозия Cr в кислых окислительных р-рах весовым методом. В р-рах HNO_3 конц-ии до 6% Cr обладает высокой коррозионной стойкостью (КС), а при повышении конц-ии, особенно > 80%, при повышенной т-ре КС падает. В р-рах H_2CrO_4 скорость коррозии значительно больше, причем она растет с увеличением конц-ии к-ты, т-ры и времени. Добавление $K_2Cr_2O_7$ к р-ру HNO_3 ускоряет коррозию. Показано, что и в других кислых окислительных средах Cr имеет пониженную КС, особенно при повышенных т-рах. Снижение КС Cr в присутствии окислителей объясняется образованием на его поверхности окисной пленки из CrO_3, которая хорошо растворима в р-рах к-т. З. Соловьева

50704. Борьба с коррозией. Проктор (Controlling corrosion. Proctor Joseph H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 39, 35 (англ.)

Рассмотрены вопросы коррозии варочных котлов в процессах скоростной варки целлюлозы, плакированных сталью. Автоклав для скоростной варки целлюлозы работает под давлением порядка 21 *ат*, и благодаря короткому рабочему циклу подвержен частому действию температурных ударов. Эти факторы в сочетании с высокой активностью среды вызывают необходимость применения наиболее коррозионностойких материалов. Удовлетворительные результаты дает плакирование резервуаров из углеродистой и малолегированной стали нержавеющей сталью типа 316, а также плакирование нержавеющей сталью ванн ролла и сцеж. В. Лукинская

50705. Нержавеющая сталь в целлюлозной и бумажной промышленности. Роуан (Stainless steel in the pulp and paper industry. Rowan F. E.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 8, 34, 36, 39—40 (англ.)

Приводится характеристика распространенных в Канаде типов нержавеющих сталей: мартенситовых (Cr 13,5%); ферритовых (Cr 14—27%); аустенитовых (Cr 18—25% и Ni 8—20%). Кратко описана сущность разных типов коррозии в условиях целлюлозного и бумажного произ-ва межкристаллитной, гальванической, контактной, точечной, а также коррозии в напряженном состоянии, возникающей в присутствии р-ров хлоридов. Г. Брахман

50706. Применение нержавеющих сталей как средство борьбы с коррозией в химической промышленности. Часть I. Диллон (Use of stainless steel to combat corrosion in the chemical industry. Part I. Dillon Charles P.), Corrosion, 1957, 13, № 9, 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136—138 (англ.)

Рассмотрены следующие вопросы: возможность применения опескоструенных нержавеющих сталей, контакт этих сталей с другими металлами, влияние окислителей, испытания на межкристаллитную коррозию, применение сварных труб из нержавеющих сталей, применение их в уксуснокислых р-рах, сернокислотных, щел. и в р-рах H_2SO_3, H_3PO_4, HNO_3 и в охлаждающей воде. И. Левин

50707. Применение платины для изготовления предохранительных дисков. Пири (The use of platinum metals for bursting discs. Pirie J. M.), Platinum Metals Rev., 1957, 1, № 1, 9—13 (англ.)

В хим. аппаратах, работающих под давлением, вместо предохранительных клапанов, быстро выходящих из строя, на выходных линиях монтируются предохранительные диски (ПД), представляющие тонкую металлич. фольгу, разрушающуюся при повышении давления выше допустимого. Принимая во внимание незначительную толщину ПД (0,003 *дм*), материал ПД должен быть чрезвычайно коррозионностойким. Коррозионная стойкость платины, отсутствие ползучести при 400°, а также стойкость к перемене напряжения дает ей преимущество перед Ag и Au, которые обычно применяются для ПД. Сравнительно низкий предел прочности Pt и Pd является также благоприятным для применения их в ПД. Описан способ монтажа ПД и области их применения. В. Лукинская

50708. Исследование коррозии цинка, железа, алюминия и магния в водно-диоксановых растворах некоторых электролитов. Клетеник Ю. Б., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1626—1632

Коррозия Zn, Fe, Al и Mg изучалась в р-рах H_2SO_4, HCl, CH_3COOH, LiCl и KCl в смешанном р-рителе: воде и диоксане. При изучении коррозии Zn, Fe и Al в водно-диоксановых р-рах H_2SO_4 и HCl (к-та), коррозии Mg в водно-диоксановых CH_3COOH и водно-диоксановых смесях для электролита, а также коррозии Fe и Al в водно-диоксановых р-рах хлоридов установлено, что в сернокислых р-рах имеет место пассивация металлов, наиболее четко выраженная для Zn и обусловленная, по-видимому, адсорбцией комплекса диоксана с H_2SO_4. Обнаружено резкое отличие кривых скорости коррозии для металлов, сильно пассивированных в кислых средах (Al, Mg), от кривых для металлов, слабо пассивированных в этих средах (Fe) или совсем не пассивированных (Zn). Совместное влияние Cl-иона и диоксана на скорость коррозии пассивированных металлов (Al, Fe) носит характер взаимного усиления и наиболее ясно выражено для Fe в водно-диоксановых р-рах хлоридов. Высказано предположение о разрыхляющем действии диоксана на пассивирующие пленки металлов.

Из резюме автора

50709. Коррозионные проблемы, связанные с дымящей азотной кислотой. Ракетное топливо требует дополнительных испытаний. Фонтана (Corrosion problems with fuming nitric acid. Rocket fuel requires new tests. Fontana M. G.), Corros. Technol., 1957, 4, № 12, 423—424 (англ.; рез. нем., франц.)

Испытанию подвергались чистый Ti марки RC-70, сплав Ti марки Ti-150-A, нержавеющая сталь марки Армко 17-7 PH (17% Cr и 7% Ni) и Al марки 2S. Испытание проводилось в бесцветной (I) и в бурой дымящей HNO_3 (II). Коррозионная усталость стали 17-7 сильно увеличивается в I и еще сильнее в II. Предел усталости Ti и его сплава в I и II составляет 85% предела их усталости в воздухе. При катодной защите стали 17-7 током плотностью 1,6 *ма/см²* коррозия при 71° может быть снижена до 0,25 *мм/год*. Скорость коррозии под нагрузкой не увеличивалась. Сварные швы корродировали сильнее основного металла. Проводилось также испытание влияния шлама, образующегося при хранении I и II в таре из нержавеющей стали, и влияние концентрационных элементов. Ю. Аронсон

50710. Коррозия домовых водопроводов. Карр (Corrosion and plumbing. Carr E.), Plumber and J. Heat, 1957, 79, № 944, 26—28 (англ.)

Рассматриваются основные коррозионные факторы, вызывающие разрушение домовых водопроводов: влияние состава воды, дифференциальной аэрации, обесцинкования латуни, гальванич. коррозии, эрозии, графитизации, почвенной коррозии, коррозии блуждающими токами и др. Детально рассматривается механизм электрохим. коррозии. Приведены способы антикоррозионной защиты. В. Лукинская

50711. Защита от коррозии стальных гидротехнических сооружений. Свобода (Korrosionsschutz im Stahlwasserbau. Swoboda S.), Maschinenschaden, 1957, 30, № 11-12, 173—177 (нем.)

Обзор. Рассмотрены методы защиты внутренних и наружных поверхностей гидротехнич. сооружений и способы их предохранения, позволяющих продлить период между капитальным ремонтом до 15—20 лет.
В. Левинсон

50712. **К вопросу о коррозии внутренних поверхностей газопроводов. Морле, Жофре** (Contribution to the study of internal corrosion. Morlet Mm. J., Geoffray C.), Gas. J., 1957, **291**, № 4909, 332—334 (англ.)

В очищ. городском газе коррозия (К) малоуглеродистой стали происходит только при наличии сконденсировавшейся влаги. Если кол-во конденсата невелико, то К почти полностью прекращается с образованием на поверхности металла слоя продуктов К. В случае больших кол-в конденсирующейся влаги К не прекращается. Скорость К указанной стали в очищ. городском газе не зависит от содержания в газе CO_2. Колебания т-ры, способствующие конденсации влаги, вредны. В опытах с газом, содержавших 3,5% CO_2 и 1% O_2, показано, что в интервале т-р 0—25° скорость К мало зависит от т-ры; при более высоких т-рах скорость К быстро растет. Скорость К малоуглеродистой стали в городском газе, насыщ. парами воды, прямо пропорциональна содержанию O_2 в газе. С повышением давления газа прямые, выражающие эту зависимость, идут более круто.
И. Левин

50713. **Коррозия в газовых буровых скважинах. Оксфорд** (Korrosion in Gasbohrungen. Oxford W. F.), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 12, 868—871 (нем.)

Основные положения о причинах коррозии в газовых буровых скважинах, виды коррозионного разрушения, способы обнаружения коррозионных поражений, определение скорости коррозии, методы защиты и применяемые материалы.
М. Кристаль

50714. **Светлые поверхности контактов и их защита от коррозии в измерительных и высокочастотных приборах. Юнге** (Kontaktblanke Oberflächen und Korrosionsschutz in Geräten der Meß- und Hochfrequenztechnik. Junge Werner), Feinwerktechnik, 1957, **61**, № 12, 427—430 (нем.)

Рассматриваются методы защиты металлов (М) и контактирующих М от коррозии (К) применительно к условиям эксплуатации измерительных электронных приборов. Отмечается, что наибольшее распространение имеет оксидирование и анодирование изделий из легких М. При оксидировании образуется очень тонкая (1—2 μ) пленка, защитные свойства которой незначительны. Толщина анодных пленок 15—20 μ, в отдельных случаях 50 μ. Анодные пленки являются хорошим подслоем под окраску. Не подлежащие анодированию участки поверхностей изделий перед погружением в ванну изолируют. Нанесение металлич. покрытий имеет ограниченное применение, поскольку возможно образование местных гальванич. элементов вследствие пористости покрытия. Рекомендуется применение коррозионностойких, не содержащих Cu-Al-сплавов, в первую очередь, типа Al-Mg-Si. В морской воде стойки Al-Mg и Al-Mg-Mn-сплавы. При плакировании необходимо предусмотреть защиту торцов лаком. Металлизация имеет также ограниченное применение вследствие усиления К основного М в порах покрытия. При защите стальных конструкций применяют гальванич. оцинковку с толщиной слоя (в μ): для атмосферных условий 12, для агрессивных 24—60. Пассивация повышает стойкость покрытий; при эксплуатации в тропиках применяют дополнительную окраску. Гальванич. кадмирование при толщине 6 μ должно защищать от К в течение 96 час. в тумане 3%-ного NaCl. Кадмирование нестойко в жирных к-тах. Гальванич. меднение имеет ограниченное применение и в основном применяется как подслой под Ni-покрытия. Гальванич. никелирование должно иметь толщину 36—48 μ. Во избежание потускнения проводят дополнительное покрытие тонким слоем Cr. Толщина оловянных покрытий до 30 μ. При контакте Al-сплавы — сталь рекомендуется проводить оцинковку стали; для защиты контакта сталь — Cu оба М никелируют. Перечисляются случаи контактов Al- и бронзовых и Ag-деталей; указывается на возможность применения прокладок.
Ф. Сломянская

50715. **Инжектор, стойкий в жестких коррозионных условиях. Миллер** (Rinse injector unit withstands severe corrosive conditions. Miller Carl A.), Mater. and Methods, 1957, **45**, № 5, 168—169 (англ.)

Для основных деталей инжектора рекомендуются следующие материалы: для блока цилиндров — метилметакрилат, для уплотнительных колец — каучук Буна Н, для поршней — нержавеющая сталь марки 316 и др.
И. Левин

50716. **Защита металлических конструкций от коррозии. Огризек** (Zaščita jeklenih konstrukcij proti koroziji — Nekaj primerov z objektov. Ogrizek Slavoje), Gradb. vest., 1956—1957, **8**, № 45-46, 81—85 (словенск.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны методы очистки поверхности металлич. конструкций (пескоструйная обработка, удаление окалины пламенем, травление) и металлизации. Приведены примеры защиты от коррозии установок гидроэлектростанции и стального моста в Словении.
Из резюме автора

50717. **Защита стали от коррозии различными покрытиями в боржомской минеральной воде. Легран А. Э., Стажадзе Т. Г., Пачуашвили Е. М.,** Сакартвелос политехникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 137—144 (груз.; рез. русск.)

Изучена коррозионная стойкость стали, имеющей Zn-, Cr- или Ni-покрытие, в боржомской минер. воде. Установлено, что при наличии Ni-покрытия (толщиной 15 μ) через 125 дней происходит коррозия стали в порах покрытия и под ним. Zn-покрытие (18 μ) также не дает желаемых результатов. Zn-покрытие (45 μ), полученное горячим способом, защищает сталь от коррозии, но в газированной воде через 300 дней начинается язвенная коррозия. Cr-покрытие (40 μ) обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью и сохраняет декоративные свойства. В случае пористого Cr-покрытия происходит коррозия стали в порах. При испытании органич. покрытий установлено, что нитроглифталевая эмаль «НКО» дает удовлетворительные результаты, бакелитовое покрытие — хорошие. Винипласт и органич. стекло стойки в боржомской минер. воде, но длительный контакт с водой влияет на вкусовые качества последней.
Резюме авторов

50718. **Области применения электролитической жести. Хипт** (Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Elektrolyt-Weißblech. Hipt H. op de), Blech, 1957, **4**, № 2, 38—42 (нем.)

50719. **Горячее цинкование. Части II, III, IV. Имхофф** (Hot dip galvanizing is a science. Parts II, III, IV. Imhoff Wallace G.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 3, 295—297; № 4, 437—439, 487—490; № 5, 553—556, 605 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 21347.

50720. **О расходе никеля. Никсон** (Nickel will stretch. Nixon Cleveland F.), Plating, 1957, **44**, № 7, 757—762 (англ.)

Обсуждаются условия электроосаждения Ni-покрытий с целью удлинения срока их службы при защите от коррозии и способы уменьшения расхода Ni. При-

водятся практич. приемы экономии Ni в заводских условиях. З. Соловьева

50721. **Электрометаллизация при ремонте и модернизации машин и оборудования.** Драгунович В. И., Станки и инструмент, 1957, № 12, 39

Сообщение о ленинградском совещании по применению электрометаллизации. М. Мельникова

50722. **Современные моющие средства и горячая оцинковка.** Баблик, Белоглавый (Moderne Waschmittel und Feuerverzinkung. Bablik H., Belohlavy M.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 12, 742—746 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается, что современные моющие средства (СМС) значительно более агрессивны, чем применявшиеся ранее мылосодержащие составы (МС) и поэтому горячая оцинковка (ГО) на стиральных машинах и других емкостях, работающих с р-рами СМС, быстро выходит из строя. Приводятся состав ряда моющих р-ров и данные по коррозии (К) образцов с ГО. Отмечается, что К ГО не зависит от содержания в р-рах соды и pH их. Исследования показали, что: 1) в р-рах МС потеря веса образцов с ГО не увеличивается, а в р-рах СМС возрастает с увеличением продолжительности испытаний; 2) с увеличением конц-ии СМС в р-ре К протекает более интенсивно, а с увеличением конц-ии МС практически остается постоянной; 3) при повторной обработке в р-рах МС К ГО уменьшается, а повторная обработка в р-рах СМС увеличивает К. Дальнейшие исследования показали, что р-р полифосфата Na более агрессивен, чем р-р пирофосфата Na. Установлено, что только при очень низкой конц-ии р-ров (0,01%) фосфаты не вызывают значительной К. Добавка к р-рам фосфатов МС или хозяйственного мыла снижает К только в случае относительно невысокой конц-ии фосфатов. Добавки же к р-рам фосфатов СМС не уменьшают К. Термодиффузионные покрытия Fe/Zn, а также и другие виды оцинковки не стойки в р-рах СМС. Ф. Сломянская

50723. **Современная практика горячего цинкования.** Болдуин, Мак-Маллен (La pratique actuelle de la galvanisation à chaud. Baldwin A. T., McMullen W. H.), Galvano, 1957, 26, № 251, 29—33 (франц.)

Дано краткое описание процесса непрерывного горячего цинкования проволоки, листов и ленты и указана последовательность операций на линиях цинкования, действующих в США. Я. Матлис

50724. **Ванны для цинкования, нагреваемые нагревательными элементами, погруженными в свинцовые карманы.** Чеймберс (Bains de galvanisation chauffés au gaz par les éléments de chauffé immergés dans des poches de plomb. Chambers L. F.), Zinc, cadm. et alliages, 1956, № 8, 32 (франц.)

Обогрев ванны производится газом посредством нагревательных элементов, погруженных в свинцовые карманы. Т-ра (450°) ванны регулируется термостатом. После 5,5-летней эксплуатации ванны для цинкования установлено, что уменьшение толщины стенок составляет 8,75 *мм*, что дает возможность использования ванны в течение 20 лет. В. Лукинская

50725. **Повышение срока службы инструмента путем азотирования.** Топп (Standzeiterhöhungen an Werkzeugen durch Nitrieren. Topp R.), Industrieblatt, 1957, № 12, Härt.-Techn. und Wärmehehandl., 3, № 12, 119—122, 124 (нем.)

Приводится ряд примеров из практики, показывающих увеличение срока службы азотированного инструмента. Описан случай, когда азотирование резцов, произведенное в соляной ванне при 540° в течение 20 мин., позволило производить каждым из них обработку 25 000 изделий вместо 700. В описываемом случае твердость металла резца была повышена азотированием на 90—120 *кг/мм²*. Указывается в каких случаях целесообразно производить азотирование инструмента и рекомендуется ступенчатое азотирование. М. Кристаль

50726. **Исследование неорганических замедлителей коррозии, снижающих коррозию магния, находящегося в контакте с алюминием.** Кетчам, Бек (Investigation of inorganic inhibitors for minimizing galvanic corrosion of magnesium coupled to aluminum. Ketcham Sara J., Beck Walter), Corrosion, 1957, 13, № 9, 76—82 (англ.)

Проведено исследование эффективности и механизма защитного действия замедлителей коррозии (ЗК) $Mg(VO_3)_2$, $BaK_2(CrO_4)_2$ и CaS в условиях воздействия на Mg-сплав AZ 31B в контакте с Al-сплавом 2024-73 0,1 н. NaCl. Действие исследованных ЗК заключается в резкой поляризации Al-сплава. Измерения силы тока между Mg- и Al-сплавами хорошо согласуются с данными по потере веса. Смесь ЗК $Mg(VO_3)_2$ и $BaK_2(CrO_4)_2$ дает больший эффект, чем каждый из них в отдельности. Применение CaS не рекомендуется из-за его недостаточной стабильности и неприятного запаха. И. Левин

50727. **Защита бетона от коррозии.** Тучин (Protecting concrete againts corrosion. Touchin H. R.), Corros. Technol., 1957, 4, № 12, 417—419 (англ.; рез. нем., франц.)

Бетон (Б) практически разрушается при воздействии всех минер. к-т и кислотных газов, особенно SO_2. Из органич. к-т наиболее агрессивны уксусная и молочная. Б также разрушается на воздухе. Наиболее универсальным типом покрытия по Б являются эпоксидные смолы и, главным образом, отверждающиеся на холоду, пигментированные, наносимые методом распыления или кистью. При применении этих смол нет необходимости в предварительной обработке поверхности. 2 слоя эпоксидной смолы образуют твердую, блестящую пленку с хорошей адгезией к Б и защищают его от действия к-т, масел, сахарных р-ров и пр. Покрытие обладает также хорошей стойкостью к истиранию. Пленка эпоксидной смолы предупреждает рост плесени, особенно в произ-ве пищевых продуктов. Уход за поверхностью значительно облегчается: для чистки емкости, покрытой эпоксидной смолой, достаточна только промывка ее водой. Т. Фабрикант

50728. **Обзор летучих ингибиторов.** Бесков С. Д, Кочеткова М. И., Голубева Р. М., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 129—145

Обзор. Библ. 54 назв. М. Мельникова

50729. **Оценка замедлителей коррозии в системах охлаждения двигателей.** Роу (An evaluation of inhibitors for corrosion prevention in an engine cooling system. Rowe Leonard C.), Corrosion, 1957, 13, № 11, 72—78 (англ.)

Изучалась эффективность различных замедлителей коррозии (ЗК) (борат, нитрит и бензоат натрия, бихромат калия, растворимое масло и меркаптобензотиазол натрия (I)) при действии воды и антифриза на металлы и сплавы, применяемые для изготовления двигателей. Опыты проводились при аэрации р-ра с вращающимися образцами (14 дней, 77°), при контакте разных металлов в статич. условиях (комнатная т-ра, 1 год) и на лабор. модели, имитирующей условия работы системы охлаждения двигателя. В качестве агрессивной среды применяли смесь воды с этиленгликолем (1:1) и водопроводную воду с добавками 2 *г/л* NaCl и 1 *г/л* Na_2SO_4 и без добавок. Опытные образцы изготовляли из стали, Cu, латуни, Al, чугуна и припоя (70% Pb, 30% Sn). Результаты испытаний показали, что $NaNO_2$ — наилучший ЗК для стали и чугуна; в большинстве случаев он хорошо защищает от коррозии Al. Борат и бензоат натрия особенно чув-

стойчивы к наличию хлоридов и сульфатов. Бихромат калия неприменим в р-рах этиленгликоля. I — отличный ЗК для латуни и Cu. Растворимое масло — хороший ЗК для большинства металлов, но довольно плохо защищает Al при опытах с контактом разных металлов. Комбинированный ЗК, состоящий из растворимого масла (0,5%), I (0,3% 50%-ного р-ра) и $NaNO_2$ (0,2%), обеспечил в опытах с моделью двигателя эффективное предотвращение коррозии, превышающее срок службы р-ра гликольного типа без ЗК в 2 раза. Усиление коррозии припоя в присутствии $NaNO_2$ имело место в основном при наличии в системе Cu. В смеси с другими ЗК такое действие нитрита не наблюдалось.

А. Мамет

50730. **Обработка охлаждающей воды замедлителями. Уитни** (Inhibiting a cooling water tower system. W h i t n e y F. L., J r), Corrosion, 1957, 13, № 11, 33—40 (англ.)

Опыт эксплуатации градирен показал, что наблюдаемая сильная коррозия (К) теплообменников, а также накипеобразование могут быть предотвращены (на основании лабор. испытаний) при наличии в воде 75—100 *мг/л* хроматов и 40—50 *мг/л* гексаметафосфата натрия при pH 5,5—6,0. Производственные испытания показали необходимость увеличения конц-ии хроматов до 150—200 *мг/л*. Увеличение конц-ии фосфата, а также дозировка 100—150 *мг/л* силиката натрия недостаточно защищали металл от К. Введение в охлаждающую воду хроматсодержащего органич. замедлителя К (15—20 *мг/л* хроматов) обеспечивает скорость К $<0{,}025$ *мм/год* и отсутствие язвенной К. Этот замедлитель К эффективен и в условиях замкнутой системы охлаждения, а также при наличии застойных участков. При равных условиях скорость К в проточной воде в 5 раз меньше, чем в застойной жидкости. Специально приготовленные фосфаты тяжелых металлов при дозе 56—46 *мг/л* дают такой же эффект, как и указанный выше более дорогой хроматорганич. замедлитель К.

А. Мамет

50731. **Изучение коррозии и адсорбции при использовании сульфонатных замедлителей. Робак, Гант, Ригс, Садбери** (Corrosion and adsorption studies using sulfonate inhibitors. R o e b u c k A. H., G a n t P. L., R i g g s O. L., S u d b u r y J. D.), Corrosion, 1957, 13, № 11, 55—60 (англ.)

Изучены адсорбция и десорбция натриевых солей и аминов сульфоновых к-т (I), а также эффективность торможения ими коррозии стали в средах, содержащих H_2S и CO_2. Изучалось влияние конц-ии, растворимости, мол. веса и степени нейтр-ции I щелочами или аминами. Результаты экспериментов показали, что эффективные замедлители коррозии (ЗК) получаются при мол. весе I в пределах 300—470. Некоторые сульфонаты аминов дают хорошую защиту металла даже при конц-ии >5 *мг/л*. Растворимость ЗК в нефти или диспергирование его в воде можно регулировать выбором мол. веса I и амина. Продукты взаимодействия аминов и I дают гораздо более эффективную защиту металла, чем каждое из этих в-в в отдельности. Оптимальную величину мол. соотношения следует установить путем проведения коррозионных испытаний. Радиометрич. измерения целесообразно проводить при изучении адсорбционно-десорбционных характеристик сульфонатов. Сульфонатные ЗК энергично адсорбируются поверхностью стали. Большая часть адсорбированного слоя не может быть легко удалена путем десорбции. Действие этих ЗК, очевидно, основано на адсорбции их поверхностью металла, которая вследствие этого преимущественно смачивается не водой, а нефтью, наличие которой поэтому является существенным для защиты металла.

А. Мамет

50732. **Применение смачивающих веществ при обработке металлов. Эйкен, Говард** (Wetting agents in metal treatment. A i k e n J. K., H o w a r d D. K.), Corros. Technol., 1957, 4, № 9, 318—319, 332 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматривается применение новых стабильных смачивающих в-в неионного характера: Беллоид М3 (для кислых р-ров) и Беллоид М7 (для щел. р-ров).

И. Левин

50733. **Передаточные жидкости в воздухоплавании. Мейе, Рено** (Fluides de transmission en aéronautique. M e i l l e r F., R e y n a u d F.), Rech. aéronaût., 1957, № 60, 41—45 (франц.)

Для самолетов, летающих со сверхзвуковыми скоростями, применяются передаточные жидкости, состоящие из смеси различных органич. в-в. Эти жидкости стабильны в пределах т-р от —54 до +200°, не разрушают Cu, Al, Mg, Ag, сталь при 175°. Из пластмасс устойчивы Kel. F при 150—170°, пербунан до 120°; неопрен и силиконы сильно набухают. Сополимер этилакрилата и хлорвинилового эфира и полимер акрилата-1,1-дигидроперфторбутила стойки в жидкостях на основе двойных карбоксильных эфиров.

Т. Шалаева

50734. **Испытание различных материалов для защиты медицинских инструментов от коррозии. Чернова И. Н., Ионис М. В., Куртц Л. Ю.**, Мед. пром-сть, СССР, 1957, № 11, 51—53

Испытанию подвергались различные смазки для защиты от коррозии при хранении и транспортировке: 1) этилцеллюлозная мастика (этилцеллюлоза 10, трансформаторное масло 16, дибутилфталат 0,8 вес. ч.); 2) антикоррозионная масса Э30 (минер. масло в смеси с касторовым и этилцеллюлоза с добавкой искусственного копала, церезина и парафина); 3) пентафталевый лак; 4) смазки КРИН (трансформаторное масло 75 и натуральный воск 25%); 5) медицинский вазелин; 6) технич. вазелин. Испытание показало, что первые 3 покрытия непригодны для указанной цели. Из остальных 3 наилучшие результаты дает медицинский вазелин, применяющийся на з-де «Красногвардеец», где и проводились испытания.

Ю. Аронсон

50735. **Дискуссия по статье: Судрабин, Рингер «Некоторые замечания о критериях катодной защиты».**— (Some observations on cathodic protection criteria — a contribution to the work of NACE technical unit committee T-2C on minimum current requirements, by L. P. S u d r a b i n and F. W. R i n g e r.—), Corrosion, 1957, 13, № 12, 69—72 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 25513.

50736. **Влияние растворенного кислорода на коррозию и на условия катодной защиты. Марш, Шашл** (Effect of dissolved oxygen on corrosion and on cathodic protection requirements. M a r s h G. A., S c h a s c h l E.), Corrosion, 1957, 13, № 11, 17 (англ.)

Предварительные результаты исследования взаимозависимости между коррозией стали и конц-ией растворенного кислорода, перемешиванием, электродным потенциалом и плотностью тока катодной защиты, а также явления дифференциальной аэрации показывают, что скорость коррозии стали в сущности является линейной функцией от кол-ва растворенного кислорода в нейтр. р-ре. Скорость коррозии падает почти до нуля, когда кол-во растворенного кислорода близко к 0,0001%, но еще не равно нулю. При кол-ве растворенного кислорода $<0{,}0002\%$ почти не наблюдается влияния перемешивания на коррозию. Выше этого предела перемешивание сильно влияет на скорость коррозии. В нейтр. среде, где коррозия находится под катодным контролем, миним. плотность тока катодной защиты на $\sim 20\%$ больше коррозионного тока. Необходимая для катодной защиты в полевых

условиях плотность тока может быть определена по величине коррозионного тока незащищенного образца. В кислых условиях для катодной защиты нужно меньше тока, чем это может быть предположено на основании анализа механизма катодной защиты. Дифференциальная аэрация оказывает большое значение в случае коррозии конструкции, закопанной близ уровня подземных вод. В статич. системе, насыщенной жидкостью, дифференциальная аэрация не оказывает заметного влияния, даже когда имеются заметные различия в конц-ии кислорода у анодов и катодов. В. Притула

50737. Катодная защита в холодильной технике. Пьятти, Буркен (Kathodischer Schutz in der Kältetechnik. Piatti L., Bourquin H.), Techn. Rundschau Sulzer, 1957, 39, № 4, 31—37 (нем.)

На приводимой коррозионной диаграмме Пурбе наглядно разграничиваются области пассивного состояния металла и пассивации. Пассивация возникает вследствие образования на поверхности металла защитного слоя окислов. Пассивность создается тогда, когда потенциал поверхности металла снизится до достаточно отрицательных значений. Такое значение при измерении с помощью медносульфатного электрода равно —0,85 *в*. Искусств. пассивное состояние создается при помощи катодной защиты, которая путем наложения тока и гальванич. анодов с успехом применяется на большом числе холодильных установок. В холодильной технике катодную защиту сначала применили на вертикальных водотрубных испарителях. При помощи Zn-анодов не удалось создать необходимого защитного потенциала. Тогда пришлось применить систему с наложенным током. Ограниченные габариты охладительной камеры создали затруднения в расстановке анодов, в качестве которых применялись графитовые трубы диам. 125 *мм* и длиной 2 *м*. Однако из-за экранирования не удалось добиться нужного снижения потенциала на стенках рубашки испарителя. Поэтому катодная защита была ограничена только одной системой испарителя, без рубашки. При этом ток в 9 *а* обеспечил везде снижение потенциала до —1,4 *в* при защитной плотности тока в 40 *ма/м²*. В течение нескольких лет катодная защита холодильных установок хорошо зарекомендовала себя в тяжелых условиях. В. Притула

50738. Борьба с коррозией корпуса судов при помощи катодной защиты. Зютфен (Bestrijding van corrosie van de scheepshuid met katodische bescherming. Zutphen J. P. H. van), Techn. vakbl. noord. scheepsbouw., 1957, 21, № 12, 8—12 (гол.)

С целью защиты от коррозии корпуса судов, наряду с изучением последней в естественных условиях, были проведены испытания, в которых корпус контактировался с различными анодами — протекторами, а также при наложении на него тока извне. В качестве протекторов, давших положительные результаты, оказались Mg и Zn, условия и способ укрепления которых к корпусу подробно описывается, а при катодной поляризации в качестве анодов рекомендуются: сталь, графит, кремнистый чугун, платина и алюминий. М. Голомбик

50739. Ускоренные коррозионные испытания гальванических покрытий. Пиннер (Progress report on accelerated corrosion tests for the performance of plated coatings. Pinner W. L.), Techn. Proc. Amer. Eletroplaters' Soc., 1956, 50—55 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 27824.

50740. Борьба с коррозией анодированного алюминия и его сплавов. Методы испытания анодных пленок. Видерхольт (Protection par les couches anodiques sur l'aluminium et ses alliages. Méthodes d'essai de ces couches. Wiederholt W.), Rev. aluminium, 1957, 34, № 245, 721—733 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены 3 случая коррозии (К) в строительной технике анодированных Al и его сплавов, причины разрушения и способы защиты. Показано, что имевшая место К в виде местных разъеданий и белых пятен, и полос вызвана контактом анодированных изделий с хлоридами, цементом или очень тонким слоем анодной пленки (АП). Основными определяющими характеристиками защитных свойств АП являются их толщина, пористость и связанная с пористостью адсорбционная способность. Приведены кривые, показывающие изменения толщины АП на Al 99,9—99,5% чистоты и его сплавах Al-Mg (3%); Al-Mg-Si и Al-Cu-Mg при анодировании в 15%-ном р-ре H_2SO_4 ($D_а = 2$ *а/дм²* т-ра 20°) в зависимости от времени и изменения плотности слоя и толщины АП от продолжительности анодирования. Удаление АП рекомендуется в смеси ортофосфорной и хромовой к-т 2 конц-ий: 320 *см³/л* и 160 *г/л* или 35 *см³/л* и 20 *г/л* соответственно. Показано, что напряжение разрушения пленки зависит от толщины АП и режима анодирования. Приводятся кривые, иллюстрирующие величины пробивного напряжения у просушенных и влажных, а также у уплотненных и неуплотненных пленок различных толщин. Рекомендуется метод оценки пористости АП путем анодной обработки в р-рах органич. к-т: бензойной, салициловой или фталевой с добавкой триэтаноламина. Определена эффективность 6 видов уплотнения АП и описаны методы и результаты сравнительных испытаний защитных свойств АП на Al и его сплавах толщиной 1,8 μ и 10 μ во влажной камере при 40 и 20°; во влажной камере в присутствии CO_2 и SO_2, в солевом тумане; в 3%-ном р-ре NaCl и в 0,2 н. HCl (к-та). Сопротивление К растет с чистотой металла. Лучшую защиту против К дает процесс анодирования в H_2SO_4. Результаты влияния различных способов уплотнения показывают, что сопротивление уменьшается после обработки АП в цинкатной ванне и сернокислом р-ре. А. Рейхштадт

50741. Описание новой камеры «Аэрозоль» для коррозионных испытаний. Хесс (Opis nove komore za ispitivanje korozije po postupku «Aerosol». Hess Walter), Kemija u industriji, 1957, 6, № 11, 329—336 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

См. также РЖХим, 1958, 8435.

50742. Коррозионные испытания при обрызгивании уксуснокислым раствором соли. Хупер (The acetic acid salt spray test. Hooper J. H.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 12, 403—408 (англ.)

Приведены сравнительные результаты испытания на хим. стойкость хромоникелевых и хромоникелевомедных покрытий на стали, Cu-сплавах и отливках на Zn-основе, а также блестящего анодированного Al в различных условиях. Установлено, что испытание путем обрызгивания холодным или горячим уксуснокислым р-ром NaCl наиболее широко применимо и наилучшим образом коррелируется с атмосферными испытаниями. В. Лукинская

50743. Исследование защитного действия электросопротивления защитных пленок. Хиросэ (Hirose M.), Нихон кокай гаккайси, J. Naut. Soc. Japan, 1957, № 16, 103—108 (японск.; рез. англ.)

Электросопротивление защитных пленок в сильной степени зависит от основы, на которой составляется лак или краска. Из резюме автора

50744. Исследование образцов прокорродировавшего металла по специально разработанной методике. Коттон, Уоткинс (Application of a systematic scheme for examining corroded metal specimens. Cotton J. B., Watkins R. J.), Corros. Technol., 1957, 4, № 2, 39—43, 74 (англ.)

На 6 практич. примерах коррозии (К) показано, что при помощи систематич. исследования образцов прокорродировавшего металла можно выяснить причины К и наметить правильные методы борьбы с ней. Рассматриваются следующие случаи К: К Cu-хранилища горячей воды с большой жесткостью; К конденсаторных трубок паровой турбины, изготовленных из латуни с присадкой As и Al; К теплообменных трубок из луженой Cu; К запорного крана из Al-бронзы в воде с большой щелочностью; К сита из сплава Al с 5% Mg в пульпе сахарной свеклы; К сетки из нержавеющей стали в контакте с активированным углем, адсорбировавшим хлористые соединения. И. Левин

50745. **Применение радиоактивных изотопов при исследовании механизма основных процессов горячего лужения. Виткин А. И.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 710—713

Для выяснения механизма основных процессов горячего лужения была предпринята попытка проследить за движением частиц Sn и Fe во флюсовом узле с помощью метода «меченых атомов». Была принята следующая методика: в ванну с жидким Sn вводили радиоактивное Sn^{121} и в такой флюс опускали образец жести толщиной 0,27 *мм* с площадью погружения 1 *см*². Растворение Fe жести во флюсе наблюдали путем электролитич. нанесения активного Fe на образец жести. Проведенные исследования показали, что при прохождении стальной ленты в ванну через флюс $ZnCl_2$ имеет место растворение Fe во флюсе ($Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$) и обогащение его хлоридами Fe. В то же время Sn жидкой ванны переходит во флюс путем растворения $Sn + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 2H_2$ и в основном по р-ции $FeCl_2 + 3Sn \rightarrow FeSn_2 + SnCl_2$. Осаждение металла покрытия на стальную ленту во флюсе осуществляется по р-ции: $Fe + SnCl_2 \rightarrow FeCl_2 + Sn$, а также за счет работы гальванич. пары Sn — Fe. Из-за высокой т-ры флюса (220—250°) часть Sn вступает в хим. р-цию с Fe с образованием интерметаллич. соединения $FeSn_2$. Показано, что протекание диффузионного процесса между Sn и жестью начинается во флюсе и характер образования подслоя зависит от физ.-хим. свойств флюса по всей его высоте взаимодействия с жестью. При флюсе — расплаве подслой не имеет узоров и представляет собою однотонное покрытие из кристаллов $FeSn_2$; при кипящем флюсе — р-ре подслой имеет узорчатую поверхность из чередующихся светлых и темных полос. Р. Салем

50746 Д. **Исследование факторов разрушения и способы защиты стальных кровель от коррозии. Кучкин А. И.** Автореф. дис. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1957

50747 П. **Способ изготовления продукта, служащего для получения средств защиты от ржавления и импрегнирующих веществ. Штетлер** (Verfahren zur Erzeugung eines für die Herstellung von Rostschutz-, Imprägnierungs- und Reinigungsmitteln geeigneten Produktes. Stettler Ernst). Швейц. пат. 314632, 15.08.56

Предлагается способ получения Cu в виде тонкого порошка из насыщ. р-ра $CuSO_4$. Способ заключается в том, что в р-р $CuSO_4$ вносится обезжиренный металл, напр. Zn, способный вытеснять Cu. Полученный Cu-шлам предлагается промыть от примесей, высушить, тонко размолоть и просеять через сито. Для получения средств защиты от ржавления и импрегнирующих в-в порошок Cu предлагается смешивать с лаком или льняным маслом. Указанной смесью покрывают изделия, которые требуют защиты от ржавления или пропитывают текстильные материалы. М. Кристаль

50748 П. **Раствор и метод обработки им металлов и изделий. Шустер, Бальди** (Composition for and method of treating metals as well as the treated product. Schuster Ludwig K., Baldi Alfonso L.) [Heintz Manufacturing Co.]. Пат. США 2777785, 15.01.57

Предлагаемый способ защиты черных металлов от коррозии и создания на их поверхности слоя, обеспечивающего хорошую адгезию лакокрасочных покрытий, состоит в обработке изделий р-ром хромовой к-ты (I) с некоторыми добавками. Основной добавкой является какой-либо восстановитель (II) в кол-ве, требующемся для восстановления части I, но не всей к-ты. Другой добавкой служит какое-либо соединение Mn (III): $KMnO_4$, $MnCO_3$ и т. п., служащее стабилизатором, замедляющим выпадение осадка из р-ра I. Применяемый II должен обладать способностью сохраняться вместе с I в р-ре при 26° и при наличии III не давать осадка в течение 1 дня. II могут служить органич. полиалкоголи: сахара, гликоли, глицерин и др. в-ва. Р-ры содержат 0,5—30% I, 1,4—25% II и 0,01—0,5% III. Напр., 3% I, 1,5% II и 0,1% $KMnO_4$. Помимо обычной подготовки, поверхность металла обрабатывается в течение 2—70 сек. HNO_3 (1—20%-ной) при 15—65°. После промывки металл подвергается в течение нескольких секунд воздействию р-ра I с указанными добавками. Затем производится сушка при 100° и выше до полного окисления всего II и создания плотного серо-зеленого защитного покрытия в 2,5—5 μ. Вес покрытия составляет ~ 0,1—0,25 *г/м*². Для повышения стойкости его подвергают закалке в воде или масле от т-ры сушки до 93° или даже до —4°. При испытании в условиях 99%-ной относительной влажности при 50° непокрытый металл уже через 24 часа становится совершенно негодным вследствие сильной коррозии, при наличии же такого покрытия первые следы коррозии появляются только через 100 час. Метод может применяться в виде различных вариантов не только для защиты стали, но и Al, луженой стали и т. п. Ю. Аронсон

50749 П. **Приспособление, предназначенное для горячего цинкования газовых баллонов и других изделий. Гио** (Appareil destiné à effectuer la galvanisation à chaud des bouteilles a gaz et autres objets. Guiot Etienne). Франц. пат. 1122338, 5.09.56

Приспособление, предназначенное для механизации процесса горячего цинкования емкостей типа газовых баллонов и им подобных изделий, состоит из суппорта, колеблющегося в вертикальной плоскости и движущегося в горизонтальной плоскости, имеющего приспособление, соединяющее его с обрабатываемым изделием, которое обеспечивает поддержание и вращение детали в необходимых положениях. Приведен чертеж приспособления. Я. Матлис

50750 П. **Коррозионный детектор. Кемпбелл** (Corrosion detector. Campbell Julian A.). Пат. США 2763534, 18.09.56

Предметом изобретения является детектор коррозии (К), представляющий собой закрытую снизу трубку с несколькими кольцевыми утоньшениями стенок по длине. Трубка ввинчивается в штуцер, приваренный к тому сосуду, емкости или трубе, за К которых требуется вести наблюдение. Трубка изготовлена из того же металла, что и этот сосуд. Нижний конец ее погружен в агрессивную среду, верхний, находящийся снаружи, закрыт вентилем. Периодически открывая вентиль, можно обнаружить наличие жидкости внутри указателя, когда утоньшенные места трубки прокорродируют насквозь. Это служит предупреждением сильной К стенок сосуда. В отличие от других указателей, устроенных по аналогичному принципу, внутри трубки проходит толстый стержень, к нижнему концу

которого приварено дно трубки, а к верхнему — верхняя часть трубки, не подверженная К. Это предотвращает возможность отрыва нижней части трубки и увлечения ее потоком жидкости. Для того, чтобы жидкость, проникшая внутрь указателя, имела доступ к вентилю, в стержне просверлены два отверстия. Внизу — сквозное поперечное, а сверху — продольное, доходящее до поперечного и соединяющее его с вентилем. Толщина стержня должна быть достаточной для того, чтобы он не мог быть разрушен К раньше, чем будет замечено проникновение жидкости внутрь указателя. Ю. Аронсон

50751 П. Способ получения коррозионностойких содержащих олово покрытий на поверхности металлических изделий. Н ё й (Verfahren zur Herstellung von korrosionbeständigen zinnhaltigen Schichten auf den Oberflächen von metallischen Werkstücken. N e u W i l l i) [Thermo-Chemical Development Co.]. Швейц. пат. 314656, 15.08.56

Патентуется усовершенствованный способ лужения изделий из Fe, Cu и их сплавов путем вытеснения ими Sn из его расплавленных солей, отличающийся тем, что до лужения изделия погружаются в расплав хлоридов Mg и Zn при 250—800° для подогрева, очищения и активации поверхности. Высокоуглеродистая сталь, не поддающаяся лужению из расплавов солей, обрабатывается в расплаве нитратов и хлоридов с добавкой MnO_2 при 250—550°, после чего она может лудиться по этому методу. Ванна для покрытия содержит $KCl \cdot SnCl_2$ (I). По мере ее истощения добавляют I, а затем регенерируют ванну, вытесняя накопившееся Fe или Cu оловянной губкой и цинковой пылью. Выдержка в ванне для покрытия при 320—500° стали до 20 мин., цветных металлов до 40 мин. Sn диффундирует в глубину металла. После покрытия изделия подвергаются дополнительной обработке в р-рах H_3PO_4, H_2CrO_4 к-т или их солей, в бутилтитанате и сходных соединениях и, наконец, покрываются поливинилацетатом или поливинилхлоридом, маслами, лаками или искусств. смолами. Таким образом, стойкость луженых изделий при испытании в камере распыления может быть повышена от 28—30 до 182 час., а при более продолжительной дополнительной обработке до 660 час. Ю. Аронсон

50752 П. Фосфатирование. (Verfahren zur Bildung von Phosphatüberzügen) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 966914, 19.09.57

Предложена ванна для фосфатирования железа, стали или цинка. Осаждение производится из ванн, состоящих из смеси фосфата и нитрата цинка, причем нитрата цинка в р-ре должно содержаться 2—7%. Рекомендуется смесь (в *г*): кислого цинкфосфатного р-ра 200 и $ZnNO_3$ 125. Такой р-р содержит (в *г*): Zn 28, P_2O_5 35, NO_3 36 на 1000 *мл* р-ра. Ванна дает лучшие результаты по сравнению с р-рами, содержащими $NaNO_3$, как в смысле лучшей защиты от коррозии, так и стабильности самой ванны. Ванна дает хорошие фосфатные пленки в течение 50 загрузок. Коррозионные испытания показали, что осадки, полученные из первых загрузок, дают несколько пониженную антикоррозионную стойкость. С. Фиргер

50753 П. Способ защиты от коррозии в условиях получения природных углеводородов. Р е й ф с н а й д е р, Т р е с е д е р (Natural hydrocarbon production method. R a i f s n i d e r P h i l i p J., T r e s e d e r R i c h a r d S.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2763612, 18.09.56

Для защиты оборудования от коррозии и износа при добыче природных углеводородов из нефтяных и газовых скважин предлагается замедлитель коррозии — димерные жирные к-ты, содержащие ≥2 олефиновых связей в молекуле (I). Преимуществом I перед другими замедлителями коррозии является сохранение и даже увеличение активности их при повышенной т-ре в анаэробной среде. При доступе воздуха, как, напр., в трубопроводах и в баках, это преимущество не сохраняется. В буровых же скважинах при 15—120° и 350 *атм* I обеспечивает предотвращение коррозии и износа оборудования под воздействием жидких углеводородов и кислых буровых вод. Продолжительность службы деталей из металла, находящегося под механич. напряжением, увеличивается при комбинировании I с олеофильными органич. соединениями фосфора (II). Последние, кроме того, стабилизируют I в случае хранения при доступе воздуха, влаги и тепла. Тормозящее действие I выше, если они применяются в виде солей с аминами, а не в виде свободных к-т. Для получения II нагревают сульфиды фосфора со скипидаром или с каким-либо бициклич. терпеном. Конц-ия I должна составлять 0,005—0,1% от кол-ва углеводородов. Конц-ия II должна быть такова, чтобы содержание фосфора составляло 0,1—1,0% от кол-ва I. Ю. Аронсон

50754 П. Способ нанесения покрытий [на металлы]. К о л л а р д и н, Р ю л и н г (Verfahren zur Herstellung von Überzügen. C o l l a r d i n G e r a r d o, R ü l i n g F e l i x v o n). Швейц. пат. 315132, 15.09.56

Способ нанесения покрытий на изделия из тяжелых металлов состоит в том, что активную смесь наносят на неочищ. поверхность и нагревают до спекания образовавшегося фосфата с кремнеземистой составляющей смеси. В состав смеси входят: H_3PO_4, р-ритель, сгуститель, регулятор травления и тонкоизмельченное кремнеземистое в-во (напр., инфузорная земля). В случае применения горючего р-рителя необходимо принять меры против непосредственного контакта активной смеси с открытым огнем путем создания защитной зоны инертного газа. В. Левинсон

50755 П. Состав для уплотнения резьбовых соединений, обладающий высокой электропроводностью и хорошей защитной способностью против коррозии. С т е г е м е й е р, Ф и ш е р (Corrosion resistant electrically conductive thread compound. S t e g e m e i e r R i c h a r d J., F i s c h e r P a u l W.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2754266, 10.07.56

В качестве состава для уплотнения резьбовых соединений, который, помимо обычных свойств, обладает высокой электропроводностью и хорошей защитной способностью против коррозии, предлагается смесь, состоящая из (в %): Na-, K- или Li-соли сульфированной нефти 45—65, нефти 13—49,5, порошкообразного твердого в-ва 1—10, воды 5—13 и карбоксиметилцеллюлозы 0,5—5 и др. диспергаторов. Порошкообразным твердым в-вом могут быть тяжелые металлы, их окислы или сульфиды. И. Левин

См. также: Газовая коррозия Fe 49645. Коррозия Al 49646. Пассивность Fe 49729. **См. также раздел** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Смазка 51639. Обработка H_2O 50768. Гальванические покрытия 50929—50949, 50981—50989. Пластмассы 52029, 52031, 52044, 52048, 52049, 52071, 52129

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

50756. Концентрация примесей воды. Д е й в и с (Concentration of impurities in water. D a v i s D. S.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 11, 508 (англ.)

Приводится номограмма, позволяющая по величине электропроводности вычислять конц-ию солорастворов Na_2SO_4, NaCl, NaOH, H_2SO_4 и HCl (в интервале 0—7 *мг/л*). О. Мартынова

50757. **Определение малых количеств фенола в воде.** Брук Е. С., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 13—16

Пробу воды (0,5 *л* при конц-ии фенолов (I) 0,1 *мг/л*) подкисляют 25 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) и отгоняют со скоростью 8—10 *мл/мин.* После отгонки 450 *мл* в перегонную колбу добавляют 50 *мл* воды и продолжают отгонку. Дистиллят доводят до объема 500 *мл.* отбирают для анализа 25—50 *мл* и прибавляют 10 *мл* р-ра диазотированной сульфаниловой к-ты (II) (растворяют 1,91 *г* II в 250 *мл* воды; за ½ часа до анализа к 5 объемам р-ра прибавляют 1 объем H_2SO_4 1 : 3 и диазотируют 5 объемами р-ра 1,2 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды). Подщелачивают 10 *мл* 8%-ного р-ра NaOH и доливают водой до 100 *мл.* Аналогично готовят шкалу стандартных р-ров I в конц-иях 0,005—0,1 *мг/л.* Через ½ часа проводят колориметрирование. Взамен II может быть взят р-р *n*-нитроанилина (III). В этом случае к 25—50 *мл* отгона прибавляют 30 *мл* 0,1 н. Na_2CO_3 и через 10—20 мин. р-р диазотированного III (растворяют 0,69 *г* III в 65 *мл* 1 н. HCl и доводят до 1 *л*; к 20 *мл* прибавляют по каплям до обесцвечивания 2%-ный р-р $NaNO_2$). Добавляют воду до 100 *мл* и сравнивают через 5 мин. с аналогично одновременно приготовленной шкалой стандартных р-ров I, взятых в вышеуказанных конц-иях. Н. Ваксберг

50758. **Предварительное сообщение о применении мембранных фильтров для биологического анализа воды. Некоторые результаты. Скьявоне, Пассерини** (Notas preliminares sobre la utilización de las membranas filtros en el exámen bacteriológico de agua. Algunos resultados. Schiavone Enrique L., Passerini Luis M. D.), Rev. Asoc. bioquím. argent., 1957, 22, № 110, 86—106 (исп.)

50759. **Методика исследования бытовых и промышленных сточных вод. Куйзель** (Die Methodik der Untersuchung häuslicher und industrieller Abwasser. Kuisel H.), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, 19, № 1, 310—319 (нем.)

Изложены общие положения по отбору проб воды, объему исследования и записи результатов анализа. Н. Ваксберг

50760. **Воздействие промышленных отходов на подземные воды. Зиновьева Л. С.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 62—66

Приводятся данные по загрязнению подземных вод отходами нефтеперерабатывающей пром-сти и з-дов синтетич. каучука. Вода приобретает посторонний привкус и запах и становится непригодной для питьевых целей. Указываются возможные пути загрязнения воды и меры его предотвращения. И. Черников

50761. **Экспериментальное обоснование предельно допустимой концентрации нитрохлорбензола в воде при спуске сточных вод в водоемы. Гурфейн Л. Н., Павлова З. К., Башмакова Т. А., Иофан С. С.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 51—52

Растворимость нитрохлорбензола (I) в воде при 20° ≤ 0,01%. I не изменяет pH и цветности воды, но интенсивно влияет на ее вкус и запах. В конц-ии 0,05—5 *мг/л* I не изменяет санитарного режима водоема. Опыты по токсикологии и по влиянию I на органолептич. свойства воды показали, что предельно допустимая конц-ия I в воде может быть принята равной 0,05 *мг/л.* З. Смирнова

50762. **Обзор по вопросу загрязнения рек и мероприятиям для его предотвращения, практикуемым в Висконсине (США). Висневский** (Stream pollution surveys-findings and improvements. Wisniewski Theodore F.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 1, 74, 77—78 (англ.)

50763. **Обработка воды на станции в Питсфорде (Англия). Милн** (Water treatment at Pitsford Works. Milne J. W.), Engineer, 1957, 204, № 5316, 863—864 (англ.)

Производительность станции 45 500 *м³/сутки.* Средняя жесткость исходной воды (забираемой из р. Нин) 5,2, обработанной 2,4 *мг-экв/л.* Вода умягчается содо-известковым методом. Состав сооружений: осветлители со взвешенным слоем, кварцевые фильтры, центрифуги для шлама. Работа фильтров и реагентного хозяйства полностью автоматизирована. И. Черников

50764. **Санитарно-гигиеническая характеристика горизонтального отстойника на Ташкентском городском водопроводе. Мержанова Т. Ф., Бан Е. С., Литвиненко А. Ф.,** Мед. ж. Узбекистана, 1957, № 10, 58—61

Большинство водопроводов Узбекистана использует воды оросительных каналов, несущие во время паводков большое кол-во взвеси, затрудняющей работу очистных сооружений. Для увеличения производительности Ташкентской водопроводной станции (при существующей системе очистки) взамен вертикальных был сооружен горизонтальный отстойник (ГО) размерами в плане 42 × 144 *м* с глубиной 5 *м.* Скорость движения воды 6 *мм/сек,* время пребывания 4—6 час. Работа ГО характеризуется следующими показателями: среднее кол-во задержанной взвеси 83%, снижение числа бактерий 68%. Среднегодовой титр кишечной палочки в исходной воде 0—1,8 *мл,* в отстоенной 0—3 *мл.* Рекомендуется сооружение ГО на всех водопроводах Средней Азии, питающихся из оросительных каналов. З. Смирнова

50765. **Осветление в восходящем потоке воды. Роч** (Upflow clarification. Roach V. M.), Southwest Water Works J., 1957, 39, № 9, 18, 20—21 (англ.)

Дана краткая характеристика осветлителя со взвешенным слоем. Приведены указания о скорости протекания воды и об отводе осветленной воды. И. Черников

50766. **Хлораторы для микрогидростанций. Гросс, Штраус, Чурдэряну** (Prototipuri pentru aparyte de chlorinare la microcentrale prin cădere de apă. Grosz E., Straus H., Giurdăreanu S.), Igiena, 1957, 6, № 4, 369—373 (рум.)

Приведены схемы двух хлораторов для автоматич. хлорирования свободно переливающейся воды. Н. Туркевич

50767. **Фторидирование воды в Гастингсе. Фиш** (Water fluoridation in Hastings. Fish R. P.), N. Z. Engng, 1957, 12, № 10, 343—344 (англ.)

50768. **Регулирование pH с помощью ионитов. Дейвидж, Гланвилл** (Control of pH by ion exchange. Davidge P. C., Glanville D. E. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 2180, 13 pp., 1 p. ill.) (англ.)

Для снижения агрессивности воды, применяемой в установках, изготовленных из нержавеющей стали, рекомендовано предварительное фильтрование воды через смешанный слой Li-катионита и OH-анионита (1 объем Zeo Karb 225 и 2 объема De-Acidite FF). При этом все ионы, могущие вызывать коррозию, замещаются LiOH, придающим воде щел. р-цию. Опыты показали, что указанный способ обеспечивает получение бо́льшего кол-ва воды с pH 10 (колебания 9,3—11,4), чем это следует из теоретич. расчетов для заданного кол-ва смешанных ионитов. Причиной расхождения опыта с теорией авторы считают изменение величины константы обмена в системе $Li^+ - H^+$ по мере вытеснения Li^+ из катионита. Способ не обеспечивает удаления из воды Fe^{2+}. В. Анохин

50769. **К технологии питательной воды паровых котлов. Хаккер** (Zur Technologie des Dampfskessel-

Speisewassers. Hacker Willy), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 91, 5—6 (нем.)

Общие соображения по качеству питательной воды и основным методам ее подготовки. О. Мартынова

50770. **Химия и технология воды, используемой для нужд железнодорожного транспорта.** Здравкович (O hemiji i tehnologiji vode za železničke svrhe. Zdravković Momčilo), Železnice (Jugosl.), 1957, 13, № 6, 19—26 (сербо-хорв.)

50771. **Применение ионитов для обессоливания воды, используемой в керамической промышленности.** Мацек (Měniče iontů a jejich použití pro demineralisaci vody v keramickém průmyslu. Macek Vítězslav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 12, 369—370 (чешск.)

Краткие сведения. М. Л.

50772. **Работа станций очистки сточных вод.** Козенс (The operation of sewage treatment plants. Cosens Kenneth W.), Public Works, 1957, 88, № 10, 111—127, 154, 156, 158—159 (англ.)

Популярное изложение. М. Л.

50773. **Использование и обезвреживание промышленных сточных вод.** Берк (Utilizing and disposing of waterborne industrial wastes. Berk A. A.), Mining Engng, 1957, 9, № 7, 780—783 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв. А. С.

50774. **Осветление сточных вод от драгирования. I. Опыты по осветлению.** Александер. **II. Обработка сточных вод в Бэр-Валли, Айдахо.** Портер (Clarification of dredge mining waste waters. I. Clarification tests. Alexander Aleck. II. Treatment of waste waters at Bear Valley, Idaho. Porter Robert P.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 8, 907—911; 911—913 (англ.)

I. Описаны результаты лабор. и производственных испытаний. Речная вода (pH 7,0, сухой остаток <100 *мг/л*), применяемая при драгировании россыпей Au, после использования содержит стабильную суспензию глины (плотный остаток 9800—19 900 *мг/л*). Простое отстаивание СВ неэффективно. Коагуляторы $Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, H_2SO_4, соли Fe, Ca и др. дают хорошие результаты. Могут быть использованы промышленные отходы, содержащие Ca^{2+}, напр., $Ca(OH)_2$ от ацетиленовых и сахарных з-дов, $CaSO_4$ от з-дов фосфатных удобрений. Применение электрофореза в органич. коагуляторов (Separan 2610), дающих хороший эффект, неэкономично.

II. Для драгирования $\sim$ 5400 *м³/сутки* породы, состоящей главным образом из гравия и глины, используют воду из ручья в кол-ве $\sim$6000—7000 *м³/сутки*. СВ собирают в общий котлован, откуда их перекачивают в смеситель. После смешения с коагулятором СВ поступают в отстойные пруды, а из них — во вторичные отстойники, где окончательно осветляются и сбрасываются в ручей. Исходные СВ имеют мутность 55 000 *мг/л*, плотный остаток 44 000 *мг/л*. Во вторичных отстойниках плотный остаток СВ 200 *мг/л*, pH 7,0. В ручье после смешения со СВ pH $\geqslant$8,0, плотный остаток <25 *мг/л*. Хорошее хлопьеобразование дает смесь $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$. $FeSO_4$ и $Ca(OH)_2$—не дают хороших результатов. Органич. коагулятор (Aerofloc 548) совместно с $Al_2(SO_4)_3$ образует всплывающие хлопья. Наилучший эффект дает смесь Aerofloc 548 (0,16 *г/м³*) и конц. H_2SO_4 (11 *мл/м³*) при всех т-рах. А. Смирнов

50775. **Санитарно-гигиеническая оценка сооружений по доочистке нефтесодержащих сточных вод после нефтеловушек.** Голубева М. Т., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 3—9

Исследовалась эффективность работы некоторых опытных сооружений по доочистке ловушечных СВ. Обрабатывались СВ от ЭЛОУ, содержащие в основном нефтепродукты (Н) и общий сток, содержащий, кроме Н, сернистые соединения в высоких конц-циях. Лучший эффект достигнут при фильтровании СВ через кварцевый фильтр. Рекомендуется отдельная обработка сернистых щелоков или соответствующее их использование. При фильтровании СВ от ЭЛОУ конц-ия Н снижается на 56—85% (остаточная конц-ия Н 10,4—25 *мг/л*). СВ сохраняют нефтяной запах, для снижения которого до порога требуется 125—250-кратное разведение. Опыты по длительному отстаиванию до 10 суток СВ в прудах показали, что, несмотря на значительные колебания в составе поступающих СВ, выходящие СВ характеризуются постоянством состава и практически не содержат всплывающих Н. Интенсивность запаха снижается. Лабор. исследования показали, что более высокий эффект очистки при длительном отстаивании может быть достигнут в интервале pH 6,5—8,5. При pH 7,7 конц-ия Н снизилась с 473 до 3 *мг/л*, нитробензола с 30 до 2 *мг/л*; для достижения порога запаха требовалось разведение в 30 раз. П. Кандас

50776. **Обработка сточных вод нефтехимической промышленности.** Райт (Treatment of petrochemical wastes at Port Lavaca, Texas. Wright R. L.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1033—1037 (англ.)

Сообщается о результатах очистки СВ, содержащих эмульсии тяжелых и легких нефтепродуктов, в 3 последовательно работающих прудах. После предварительного отделения всплывающей и осаждающейся нефти и разрушения эмульсии в 1-м пруду, во 2-м акклиматизировавшейся флорой и фауной разлагается основная часть органич. примесей. Эффект работы прудов при нормальной нагрузке характеризуется снижением ХПК на 96, БПК на 99%. При перегрузке эффект снижался (соответственно) до 75 и 95%. Снижение БПК 1000 *м²* поверхности пруда в сутки 11,3 *кг*. Очищ. СВ имели хороший вид и не обладали запахом. Сооружен ряд новых прудов для очистки СВ, содержащих синтетич. детергенты, а также СВ, образующихся при разливах продукции. С. Конобеев

50777. **Сточные воды предприятий анилинокрасочной промышленности и их влияние на водоем.** Купер А. И., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 17—21

Основными санитарными показателями, лимитирующими спуск СВ, являются окраска, запах, грубодисперсные примеси, амины, фенолы, сульфо- и оксикислоты. Окраска исчезает при разведении 1 : 25—1 : 10 000; запах при разведении 1 : 400, токсичное действие при разведении 1 : 100—1 : 500, вредное действие на водн. организмы при разведении 1 : 50—1 : 800. БПК и конц-ия O_2 не имеют решающего значения при спуске СВ в водоем. Б. Краснов

50778. **Очистка сточных вод от мочки льна.** Гиссарт (L'épuration des eaux de rouissage. (L'application du procédé aux boues activées, en Angleterre). Ghyssaert L.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 37, 186—193 (франц.)

Освещен опыт биохим. очистки, примененной на 2 з-дах в Англии. Н. Вансберг

50779. **Проблема сточных вод от производства картофельного крахмала и соломенного картона в Нидерландах.** Эггинк (Le problème des eaux résiduaires des fabriques de fécule de pommes de terre et des fabriques de carton-paille dans les Pays-Bas. Eggink H. J.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 37, 194—199 (франц.)

Предприятия, расположенные на северо-востоке страны, еженедельно перерабатывают 11—12 тыс. *т* соломы и 70 тыс. *т* картофеля. Людской эквивалент

образующихся при этом СВ примерно равен 15 млн. жителей. Задача удаления СВ в основном разрешается направлением их к устью р. Эмс мелкими каналами или (в редких случаях) по трубопроводам. Н. Ваксберг

50780 К. **Хлор и хлорирование воды. Василиу** (Clorul şi clorinarea apei. Vasiliu Anastase N. Iaşi, Ed. Inst. Med., 1956, 126 p., il., 8 lei.— Litogr.) (рум.)

50781 П. **Аппарат для непрерывного приготовления золя активированной кремнекислоты. Уокер** (Continuous silica sol apparatus. Walker James D.) [B-I-F Industries Inc.]. Пат. США 2769785, 6.11.56

Предложена конструкция установки для получения активированной кремнекислоты из силиката натрия под действием Cl_2. Установка состоит из 2 эмульсеров для смешения реагентов с определенными кол-вами воды и механич. пропеллерного смесителя для смешения эмульсий. Полученный золь активированной кремнекислоты после соответствующего разбавления подается в обрабатываемую воду. Л. Фальковская

50782 П. **Распределительное устройство для фильтров. Крайзер** (Distributor for water treatment and filter tanks. Kryzer Benjamin H.) [The Lindsay Co.]. Пат. США 2768750, 30.10.56

Предложена конструкция звездообразного типа, состоящая из расположенных под углом 120° труб с поперечными щелями. А. Мамет

50783 П. **Приспособление для верхней промывки фильтров. Херш** (Articulated surface washing device with oscillatory nozzles for filter beds. Hirsch Abraham Adler). Пат. США 2769547, 6.11.56

Для верхней промывки фильтрующего материала предложено устройство, представляющее собой трубу, вращающуюся по принципу сегнерова колеса, снабженную системой сопел, оси которых расположены в горизонтальной плоскости. Головки сопел соединены с их основаниями гибкими резиновыми переходами, имеющими неодинаковую толщину стенок. Такая конструкция обеспечивает возможность колебательных движений сопел и более равномерное распределение воды. Для охвата мертвых зон в фильтрах прямоугольного сечения рекомендуется составная труба, концы которой, укрепленные на шарнирах, могут при вращении трубы отклоняться в направлении, перпендикулярном ее оси. Вода поступает в оба конца трубы лишь в момент, когда труба располагается по диагонали фильтра (при этом промывкой охватываются угловые участки фильтра). При дальнейшем перемещении трубы концевые участки ее отгибаются и поступление воды в них прекращается. Для предотвращения износа стенок фильтра концевые участки трубы снабжены роликами, а стенки — направляющими рельсами, обеспечивающими равномерное перемещение трубы. С. Конобеев

50784 П. **Перфорированный пластинчатый фильтр. Мауро** (Perforated plate — type strainer. Mauro Bernard A.) [Matilda Johnson]. Пат. США 2772002, 27.11.56

Предложен аппарат для фильтрования воды, устанавливаемый непосредственно на подающем трубопроводе. Он состоит из металлич. цилиндра, на оба конца которого навертываются конич. днища, прижимающие к торцам цилиндра перфорированные диски. Диаметр отверстий в дисках уменьшается в направлении движения воды. Цилиндр заполняется фильтрующим материалом. Л. Фальковская

50785 П. **Метод регенерации катионитных фильтров. Даймонд** (Method for regeneration of cation exchangers. Diamond Horace W.) [Morton Salt Co.]. Пат. США 2769787, 6.11.56

Для восстановления обменной емкости катионита, в частности сульфированного сополимера стирена и дивинилбензола, снижение которой вызвано загрязнением материала соединениями железа и органич. в-вами, предлагается проводить регенерацию р-ром NaCl, содержащим одновременно сильную органич. растворимую в воде к-ту типа лимонной, винной, сульфаминовой, сульфосалициловой, малоновой, малеиновой, янтарной и итаконовой. NaCl и к-ту берут в соотношении 9 : 1 (по весу). Возможно также проводить регенерацию после каждого цикла умягчения р-ром NaCl и к-ты, взятых в соотношении 99 : 1. А. Мамет

50786 П. **Регулирование водоумягчителя. Крайзер, Линдси** (Controls for water softeners. Kryzer Benjamin H., Lindsay Lynn G.) [The Lindsay Co.]. Пат. США 2768950, 30.10.56

Предложена конструкция многоходового клапана для полуавтоматич. регулирования работы и регенерации катионитных фильтров, обслуживающих домашние установки. А. Мамет

50787 П. **Способ и аппарат для дозирования соли в проточную воду.** (Verfahren zum Einbringen von Salz in fließendes Wasser und Apparat zur Durchführung des Verfahrens) [Viktor Lämmler]. Швейц. пат. 312214, 29.02.56

Для приготовления р-ра соли и его дозирования предложен аппарат, состоящий из 2 концентрич. камер, разделенных полупроницаемой мембраной. В одну из камер загружается крупнокусковая соль, смешанная с нетоксичным красящим в-вом, и добавляется вода. Р-р соли через мембрану диффундирует в другую камеру. Степень окраски р-ра характеризует его конц-ию. Кол-во воды, подаваемой в камеру для приготовления р-ра, и кол-во р-ра, вводимого в воду, зависит от перепада давления во вставке Вентури, соединенной с аппаратом и смонтированной на трубопроводе обрабатываемой воды. Л. Фальковская

См. также: Анализ: NO_3^- 50014; Cl^- 50024, 50025; SO_4^{2-} 50021; OCl^- 50026; произведение р-сти $BaSO_4$ 49573. Св-ва примесей: оптические св-ва гуматов 51432. Физ.-хим. основы технологии: адсорбция солей окисленным углем 49755; взаимодействие алюмината Na с CaO 49621; растворимость алюмината Ca 49780. Иониты: ионный обмен 49763; ионообменное равновесие 40762; распределение ионов в фильтре 49766; селективные св-ва 49766; термическая устойчивость 49768; синтез 52076, 52145, 52146; восстановление обменной емкости 52147; ионитовые мембраны 49770. Коррозия: домовых водопроводов 50710; замедлители коррозии в воде для охлаждения 50729, 50730; влияние растворенного O_2 на коррозию 50736. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелока 52393. Аппаратура и к.-и. приборы: задвижка на станции очистки СВ 50670. Подготовка воды: для охлаждения 50683. Фторированная вода, биол. действие 20083Бх. Техника безопасности 50822.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

50788. **Вопросы гигиены труда при работе с радиоактивными изотопами. Коваленко, Гутман,** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 247—250

При дозиметрии в лаборатории изотопов остаточная загрязненность (после рабочего дня) колебалась от 250 до 60 000 имп/мин. Наиболее загрязненными оказались халат и костюм заведующего лабораторией (до

60 000 имп/мин), внутренность сейфа, где хранятся изотопы (6,0—7,2 *μрентген/сек*). В центральной лаборатории Ростсельмаш около установки ГУП-0,5 обнаружена значительная мощность излучения: в 10 *см* от контейнера в нерабочее время 21 *μрентген/сек.* На расстоянии 1—1,5 *м* от контейнера с Co^{60} при перевозках для радиографии вне лаборатории мощность излучения 5,4—9,0 *μрентген/сек.* При произ-ве γ-дефектографии в 10 *см* от ампулы излучение достигало 174 *μрентген/сек*, на расстоянии 3 *м* — 12 *μрентген/сек.* Предложено γ-излучающие изотопы хранить в подвале, β-излучающие — в закрытом металлич. сейфе; установку ГУП-0,5 установить в отдельном помещении, не допускать обслуживающий персонал ближе, чем на 2,5 *м* в рабочее и на 1,5 *м* в нерабочее время; перевозку контейнера производить только спец. транспортом; при произ-ве γ-дефектографии установить ограждение на расстоянии 3 *м*. Т. Бржевская

50789. Проблема обезвреживания жидких и газообразных радиоактивных отходов. Фармер (The problem of liquid and gaseous effluent disposal at Windscale. Farmer Frank Reginald), Proc. Industr. Civil Engrs, 1956—1957, 6, 21—38. Discuss., 38—44 (англ.)

Рассматривается проблема обезвреживания отходов, содержащих продукты ядерного распада, в связи с проектированием и эксплуатацией з-дов по произ-ву атомной энергии в Англии. В случае ядерных реакторов с воздушным охлаждением малорадиоактивный отходящий воздух может быть отведен с помощью трубы высотой ~120 *м*. Сточные воды (СВ), образовавшиеся в процессе разделения U и Pu с активностью, измеряемой десятками млн. *кюри* в год, подвергались длительному отстою и выпариванию. Слабоактивные СВ сбрасывались в море. СВ образовывались также при орошении водой сбрасываемых в ямы твердых отходов, подвергшихся радиоактивному облучению (алюминиевые оболочки и пр.). Эти дренажные СВ также сбрасывались в море. СВ поступали также из прудов хранения облученного горючего. Общее кол-во СВ составляло ~1000 *м³/сутки*. На основании лабор. опытов по очистке СВ установлено, что в связи с очень малой конц-ией в СВ продуктов распада оправдывает себя метод адсорбции их солями Al и Fe, выделяемых в виде хлопьевидного осадка. Исследовались процессы одноступенчатой и двухступенчатой адсорбции. При одноступенчатой адсорбции добавление 40 *мг/л* Fe или Al приводило к снижению конц-ии продуктов распада на 90%. При этом наиболее трудно адсорбировались Cs и Ru, содержание которых в СВ составляло 50% и 20% соответственно. При двухступенчатой адсорбции с повторным добавлением 20 *мг/л* Al снижение конц-ии радиоактивных в-в достигало 90—95%. Сброс в море СВ со средней радиоактивностью 50 *кюри/сутки* по данным более чем годового контроля не оказал вредного действия на жизнедеятельность морских организмов.

С. Конобеев

50790. Применение радиоактивного индикатора для изучения пылей. Хазенклевер (L'impiego di inducatori radioattivi nello studio delle polveri. Hasenclever D.), Securitas, 1957, 42, № 3, 79—87 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан метод обнаружения и идентификации тончайших аэрозолей путем сорбции активных осадков радиоактивного газа. Подробно описано устройство для отбора проб и измерения радиоактивных фильтров (Ф). Сравниваются результаты изучения аэрозолей кварца, полученные указанным методом и методом тиндалометрии. Приведены новые ф-лы для оценки сорбционной способности Ф в отношении активных осадков; радиоавтографы разного рода Ф с осажденным на них путем термич. преципитации активным осадком аэрозоля торона. Установлено, что термич. преципитация позволяет уловить до 100% радиоактивности; разделение начинается непосредственно у нити накаливания; метод пригоден для частиц размером < 0,2 μ. Г. Аврунина

50791. Обращение с химикалиями. Вюльферт (Omgang med kjemikalier. Wülfert K.), Farg. og kjemikal., 1957, 6, № 12, 499—500, 503 (норв.)

Описано вредное действие $PdCl_2$, $Pd(NO_3)_2$, $Pd(CN)_2$, OsO_4, OsF_8, $H_2[PtCl_6]$, He, Ne, Ar, Kr. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 43785. К. Герцфельд

50792. Новые мероприятия по охране труда при работе с фтористоводородной кислотой. Фреден, Арсене (Noi măsuri de protecţia muncii la manipularea acidului fluorhidric. Frehden O., Arsene Alma), Rev. chim., 1957, 8, № 12, 777—778 (рум.)

В качестве профилактич. мероприятий при работе с HF рекомендовано периодич. обмывание рук р-ром $CaCl_2$ и смазывание их мазью из MgO в глицерине. При ожогах обмывают пораженные участки CaO и смазывают мазями из MgO в глицерине и из нитрофурана в глицерине; в серьезных случаях применяют подкожное впрыскивание 10%-ного р-ра глюконата Ca. Е. Стефановский

50793. Химический анализ при отравлениях фосфидом цинка. Одлер, Поданый (Chemické vyšetrovanie pri otravách fosfidom zinku. Odler I., Podaný V.), Lekár. obzor, 1957, 6, № 10, 608—612 (словацк.; рез. русск., нем.)

Кратко описаны методы идентификации Zn_3P_2 в различных органах человека. Zn_3P_2 разлагают HCl, улавливают летящий фосфористый водород, а в ткани органа определяют кол-во Zn. Наиболее удобным методом колич. определения Zn считают полярографич. При отравлении Zn_3P_2 наибольшее кол-во Zn обнаружено в желудке, кишечнике и печени. Библ. 6 назв. Т. Бржевская

50794. Определение окиси меди в атмосферном воздухе. Алексеева М. В., Иорданский А. Б., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 16—18

При взаимодействии солей Cu с диэтилдитиокарбаматом Na образуется желто-коричневый кол. р-р диэтилдитиокарбамата Cu. Р-цию проводят в присутствии комплексона — трилона Б. Чувствительность метода 0,2 γ в 2 *мл*. Точность определения ±4,7%. Метод специфичен — Zn, Fe, Pb, Mn не мешают определению. Воздух, содержащий CuO, протягивают через бумажный фильтр, помещенный в патрон, со скоростью 1 *л/мин*. К фильтру, извлеченному из патрона, в фарфоровой чашке приливают 5 *мл* горячего 3%-ного р-ра HNO_3, выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 2 *мл* H_2O, переводят в делительную воронку. Готовят стандартную шкалу с содержанием 0,2—10 γ Cu в делительных воронках. Одновременно в делительные воронки с пробой и шкалой добавляют по 0,5 *мл* буферного р-ра (100 *г* NH_4Cl + 100 *мл* 20%-ного р-ра NH_4OH, растворенные в 500 *мл* H_2O), по 0,2 *мл* 5%-ного р-ра трилона Б и по 0,1 *мл* 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата Na. Воронки встряхивают, добавляют по 2 *мл* CCl_4 и по 1—2 капли C_2H_5OH. Слой CCl_4 после расслаивания жидкостей переливают в колориметрич. пробирки, доводят до 2 *мл* CCl_4 и колориметрируют на белом фоне. Кол-во Cu, обнаруженное в пробе, пересчитывают на CuO. Коэф. пересчета равен 1,25. Определение CuO можно производить также с помощью электрофотоколориметра. Приведена стандартная шкала для построения калибровочной кривой. Т. Соловьева

50795. **Определение окиси цинка в атмосферном воздухе.** Алексеева М. В., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 19—22

Zn, вступая в р-цию с дитизоном в щел. среде, образует соединение, окрашенное в красный цвет. Чувствительность метода 0,2 γ в объеме 2 *мл*. Точность определения ±4,8%. Воздух, содержащий ZnO, протягивают через бумажный фильтр, помещенный в держатель, со скоростью 2 *л/мин* (для максимально разовой конц-ии) и со скоростью 0,5 *л/мин* (для среднесуточной конц-ии). Перед анализом проводят качеств. пробу на Cu с диэтилдитиокарбаматом натрия. ZnO на фильтре растворяют в 5 *мл* 1%-ного р-ра NH_4OH при нагревании на водяной бане, выпаривают досуха. Определение Zn в отсутствие Cu. Сухой остаток растворяют в 4 *мл* H_2O, 2 *мл* берут на анализ. Так же обрабатывают стандартный р-р с содержанием в 1 *мл* 0,2 *мг* Zn и из него готовят шкалу с содержанием 0,2—2,0 γ Zn в объеме 2 *мл*. Одновременно в пробы и шкалу добавляют по 0,2 *мл* 0,01 н. р-ра NaOH и 0,1 *мл* 0,04% спирт. р-ра дитизона. Через 20 мин. колориметрируют. Определение Zn в присутствии Cu. Сухой остаток растворяют в 4 *мл* H_2O. 2 *мл* пробы берут на анализ, прибавляют 0,5 *мл* р-ра $CuSO_4$ с содержанием в 1 *мл* 2 *мг* Cu (если в пробе обнаружено мало Cu), 0,1 *мл* 10%-ного р-ра NH_4HSO_3 и 0,1 *мл* 0,05 н. р-ра KNCS, нагревают до кипения. Объем доводят до 4 *мл*, центрифугируют 10 мин. и нейтрализуют до pH 7. Одновременно так же обрабатывают стандартный р-р с содержанием в 1 *мл* 0,2 *мг* Zn, из него готовят шкалу с содержанием 0,2—2 γ Zn. Определение Zn проводят как в случае отсутствия Cu. Найденное кол-во Zn пересчитывают на ZnO. Коэф. пересчета 1,2. Т. Соловьева

50796. **Санитарно-гигиенические вопросы в производстве стекловолокна.** Камерон (Medical aspects of fibreglass. Cameron J. D.), J. Industr. Nurses, 1957, 9, № 3, 112—116 (англ.)

Рассмотрены профессиональные вредности, связанные с произ-вом стекловолокна. Главная опасность состоит в раздражении кожи. Менее часто нарушения здоровья происходят в результате попадания стекловолокна в дыхательные пути и пищеварительный тракт. Рекомендованы профилактич. мероприятия. В. Розенгарт

50797. **Токсичность тетраэтилсвинца.** Реймонт (Toksyczność czteroetylku ołowiu. Reymont Mieczysław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 10, 15—17 (польск.)

Кратко описаны физ.-хим. свойства тетраэтилсвинца (I) и этилированных бензинов. Отмечено, что токсичность I намного выше токсичности Pb и его соединений. При 10-минутном ингаляционном воздействии I CL для мышей является 5,1 *мг/л*. Описаны симптомы острого и хронич. отравления I. С. Яворовская

50798. **Раздельное определение малых количеств тетраэтилсвинца и свинца в смывах с рук и одежды.** Хрусталева В. А., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 11—15

Метод основан на определении общего кол-ва и остаточного кол-ва Pb (I) после удаления $Pb(C_2H_5)_4$ (II). Разность между общим и остаточным кол-вом I указывает кол-во II. I определяется нефелометрически по образованию $PbCrO_4$. Чувствительность метода 1 γ I в объеме 2 *мл*. Смывы с рук или др. частей тела производят обтиранием поверхности ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом. Смыв фильтруют, вату промывают этиловым спиртом или бензином. Объем фильтрата доводят до 30—40 *мл*. Определение состоит из 3 частей. 1. Определение нерастворенного неорганич. I на фильтре. Фильтр с осадком и ватой смачивают H_2SO_4 (1 : 1), пары H_2SO_4 удаляют нагреванием на песчаной бане, озоление производят в муфельной печи при т-ре 500—550°. 2. Определение общего кол-ва I в фильтрате. К половине пробы добавляют, для разрушения II, 3—5 *мл* 3%-ного р-ра J в спирте или бензине, нагреванием удаляют р-ритель. Остаток смачивают 2—4 *мл* H_2SO_4 конц., удаляют пары H_2SO_4 и озоляют. 3. Определение II в фильтрате проводят по разности между общим кол-вом I в фильтрате и остаточным кол-вом I в фильтрате после удаления II. Ко 2-й половине пробы добавляют 10 *мл* H_2O, упаривают, остаток нагревают до удаления паров H_2SO_4, озоляют. Полученную золу, каждую раздельно во всех 3 случаях, обрабатывают 4—6 *мл* 3%-ного р-ра $C_2H_3O_2NH_4$, центрифугируют. 2 *мл* р-ра берут на анализ. Готовят стандартную шкалу с содержанием 0—1—2—4—5 γ I в объеме 2 *мл* 3%-ного р-ра $C_2H_3O_2NH_4$. Одновременно в пробу и шкалу добавляют по 0,1 *мл* 1%-ного р-ра K_2CrO_4 и через 30 мин. производят сравнение. Т. Соловьева

50799. **Оценка опасности применения трихлорэтилена в производстве.** Вейтбрехт (Beurteilung der Trichloräthylen — Gefährdung im Betrieb. Weitbrecht U.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 3, 55—58 (нем.)

Приведены жалобы, характерные для 3 групп работающих с трихлорэтиленом (I) (занятые на рафинировании и розливе I, чисткой тканей и металлич. изделий, очисткой сосудов для последующего нанесения рисунка), описано 2 случая выраженного отравления I уборщиц гаража, которые добавляли I к воде. Установлено соответствие между содержанием I в воздухе на рабочих местах и кол-вом трихлоруксусной к-ты (II) в моче работающих (0,25—0,8 *мг/л* I соответствует 500—640 *мг/л* II; 0,1—0,25 *мг/л* I — 160—500 *мг/л* II; 0,05 *мг/л* I — 45—76 *мг/л* II). Снижение конц-ии I в воздухе рабочего помещения привело к уменьшению содержания II в моче работающих. Исследования автора показали большую токсичность тетрахлорэтилена по сравнению с I. Считают, что опасность применения I в произ-ве преувеличена, однако предельно допустимая конц-ия (1 *мг/л*) завышена. Рекомендован метод определения II в моче (модифицированная р-ция Фудживара). К. Никонова

50800. **Материалы о влиянии процесса нефтепереработки на слизистую оболочку верхних дыхательных путей рабочих нефтеперерабатывающего завода.** Хабибуллина Г. Ф., Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 79—87

При обследовании 511 рабочих (возраст 21—40 лет, стаж у половины рабочих 5—10 лет и выше) Старо-Уфимского нефтеперерабатывающего з-да у 302 из них обнаружены поражения верхних дыхательных путей: атрофич. ринит и фарингит (101 человек), острый, хронич., гипертрофич. и атрофич. ринит (87 человек), хронич. тонзиллит (38 чел.). Из 32 подопытных животных, подвергавшихся ежедневному воздействию производственной среды з-да на разных рабочих местах (клетки с животными помещались на целый рабочий день на высоте человеческого роста в течение 1—4 месяцев), наибольшие нарушения в структуре слизистой оболочки носа и кожи, выстилающей преддверие носа (акантоз мальпигиевого слоя, гипертрофич. явления, гиперплазия, гиперемия сосудов и др.), наблюдались у животных, находившихся в течение 4 месяцев в установке крекинг. Рекомендуется устранить резкие колебания т-ры, возможность охлаждений, проводить санационные отоларингологич. мероприятия, улучшить пропаганду спорта; здравпункты нефтеперерабатывающих з-дов следует снабдить ингаляционными установками. Т. Бржевская

50801. **Раздельное определение бензола и толуола в воздухе в присутствии ксилола.** Качмар Е. Г.,

Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 31—35

Метод определения C_6H_6 (I) основан на нитровании 10%-ной (по содержанию NH_4NO_3) нитросмесью до динитросоединения, которое восстанавливается металлич. Zn в *м*-фенилендиамин. Последний диазотируется в присутствии конц. HCl, р-ром $NaNO_2$ и сочетается с *м*-фенилендиамином — реактивом. В результате сочетания получается азокраситель желтого цвета. Метод позволяет определять I в присутствии $C_6H_5CH_3$ до 100% и $C_6H_4(CH_3)_2$ до 60% по отношению к кол-ву I. Чувствительность метода 0,005 *мг* в объеме 7 *мл*. Стандартная шкала строится с содержанием от 0,005 *мг* до 0,05 *мг* I в объеме 7 *мл*. Окраска шкалы изменяется от светло-желтой до коричневой. Указаны условия построения шкалы. Приведена таблица сравнительной оценки определения I по р-ции Яновского и по методу автора. Приведена таблица, показывающая влияние $C_6H_5CH_3$ и $C_6H_4(CH_3)_2$ на определение I по методу автора. В основу метода определения $C_6H_5 \cdot CH_3$ (II) положена р-ция образования азокрасителя. II нитруется до тринитротолуола (при нагревании), последний восстанавливается в аминосоединение и сочетается с диазотированной сульфаниловой к-той. Метод позволяет определять II в присутствии C_6H_6 в кол-вах до 50% и $C_6H_4(CH_3)_2$ в кол-ве до 100% по отношению к кол-ву II. Чувствительность метода 0,01 *мг* II в объеме 6,5 *мл*. Стандартная шкала строится с содержанием от 0,01 до 0,05 *мг* II. Указаны условия построения шкалы. Даны таблица сравнительной оценки определения II по р-ции Яновского и по методу автора и таблица, показывающая влияние C_6H_6 и $C_6H_4(CH_3)_2$ на определение II. Т. Соловьева

50802. **Алифатические галогенопроизводные — источник травматизма. Пелнарж** (Alifatické halogenidy — zdroj nebezpečí úrazu. Pelnář Rudolf), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 10, 300—303 (чешск.)

Описаны случаи отравления дихлорэтиленом, смесью паров трихлорэтилена с дихлорэтиленом, а также случаи самопроизвольного загорания предметов, смоченных трихлорэтиленом, загорания паров тетрахлорметана и хлористого метана и др. в-в, применяемых для тушения пожаров. Коротко излагаются симптомы острого отравления алифатич. галогенопроизводными (АГ), механизм их токсич. действия, меры защиты. Рекомендуется заменять токсич. АГ менее токсич. в-вами: хлористый метил — фреонами (в холодильной пром-сти), бромистый метил — бромистым этилом (для тушения пожаров), тетрахлорметан — трихлорэтиленом (химчистка) и др.; герметизация аппаратуры, устройство местных отсосов, снабжение работающих респираторами, защитной одеждой, медико-профессиональный отбор, постоянный медицинский контроль. Предельно допустимые конц-ии по нормам ЧСР (в *мг/л*): трихлорэтилена 1,05, дихлорэтилена 0,79. Указаны также пределы взрываемости. Начало см. РЖХим, 1958, 21924. Т. Бржевская

50803. **Клиника и профилактика профессиональных заболеваний кожи от тифена. Долгов А. П., Соловьева Л. В.**, Аптечн. дело, 1957, 6, № 6, 35—38

Тифен (I) — хлоргидрат диэтиламиноэтилового эфира тиодифенилуксусной к-ты — вызывает у лиц, занятых синтезом его, и у работников аптек высыпания на коже лица и верхних конечностей. Заболевание развивается спустя 2 недели — 2 года после начала работ с I и проходит после прекращения контакта с I. При возобновлении работы с I часты рецидивы. Установлено, что I обладает сенсибилизирующими свойствами. В качестве профилактич. мероприятий рекомендуется: для уменьшения распыления I направлять его в аптеки в виде таблеток, изготовление которых сосредоточить на спец. з-де, помещать I в желатиновые или крахмальные капсулы, производить работу с I в резиновых перчатках, при попадании на кожу смывать I теплой водой с мылом с последующей обработкой спиртом, после работы принимать душ и др. Т. Бржевская

50804. **Эпоксидные смолы: эпоксидные смолы и аминные катализаторы. Бурн** (Epoxide resins: epoxide resins and amine catalysts. Bourne L. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 19, 578—579 (англ.)

Аминные катализаторы (триэтилентетрамин, *м*-, *п*- и *о*-фенилендиамин, пиридин, пиперидин), применяемые в произ-ве пластмасс на основе эпоксидных смол, могут вызывать заболевания кожи (ожоги, дерматиты), слизистых оболочек, глаз, вредно действуют на органы дыхания и пищеварения. Некоторые амины (особенно пиридин) обладают общеядовитым действием и вызывают нарушения деятельности центральной нервной системы и пищеварительного тракта. При работе с аминами наблюдается повышенная чувствительность к ним, а также к конечным продуктам даже при очень малых конц-иях и сроках воздействия. Особенно частым заболеванием является острый дерматит. Рекомендуются следующие меры предосторожности: хорошая вентиляция, применение спец. крема (цинковый крем с 2% ихтиола и 2% камфары, крем с 1—2,5% гидрокортизона) и очищающей эмульсии (4 ч. ланолина, 20 ч. арахисового масла, 5 ч. сульфированного касторового масла, воды до 100 ч.), а также работа с миним. кол-вами токсичных в-в. В. Гельперина

50805. **Предотвращение несчастных случаев при нанесении лаков распылением. Хейнрих** (Unfallverhütung bei der Verarbeitung von Spritzlacken. Heinrich O.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 6, 158—162 (нем.)

Приведены примеры несчастных случаев при нанесении лакокрасочных материалов распылением, описаны некоторые приспособления, обеспечивающие безопасную работу. Г. Цейтлин

50806. **О вредности (производства) пластмасс и профилактике. II. Йокобори Сакаэ, Курасима Канако**, Пурасутиккусу Japan Plast., 1957, 8, № 10, 37—40 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 33007.

50807. **Значение санитарной гигиены в пищевой промышленности. Митрович** (Sanitarno-higijenski nedostaci s kojima se još susrećemo u našoj industriji ishrane. Mitrović Milan), Tehnika, 1957, 12, № 2, Prehranbena ind., 11, № 2, 17—20 (сербо-хорв.; рез. франц.)

С гигиенич. точки зрения рассмотрены вопросы подготовки сырья, складирования, транспортировки и упаковки на предприятиях по произ-ву молочных, мясных, фруктовых, овощных продуктов и мукомольных изделий, а также вопросы личной гигиены. Т. Бржевская

50808. **Предельно допустимые концентрации атмосферных загрязнений в СССР. Кетнер** (Höchstzulässige Konzentrationen der atmosphärischen Verunreinigungen in der UdSSR. Kettner Helmut), Schriftenreihe Vereins Wasser-, Boden- und Lufthyg. Berlin — Dahlem, 1957, № 12, 30—48 (нем.)

Описаны принципы установления предельно допустимых конц-ий вредных в-в в атмосферном воздухе в СССР, их преимущества перед заграничными, способы снижения содержания загрязнений в атмосферном воздухе (технич. мероприятия, зеленые насаждения, установление защитных зон), сообщается об уменьшении загрязнения воздуха промышленных городов СССР в 1953—1955 гг. по сравнению с 1948—1950 гг. Приведены положения советского законодательства, обеспечивающие охрану атмосферного воздуха, однократные и среднесуточные предельно до-

пустимые конц-ии в атмосферном воздухе для 16 в-в, распределение произ-ва различных отраслей пром-сти по классам с указанием размера защитной зоны для каждого класса. К. Никонова

50809. **Интерпретация масс-спектров конденсатов, полученных из атмосферы городов. Уивер, Хьюз, Гантер, Шуман, Редферн, Горден** (Interpretation of mass spectra of condensates from urban atmospheres. Weaver E. R., Hughes E. E., Gunther Shirley M., Schuhmann Shuford, Redfearn Nancy T., Gorden Ralph, Jr), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **59**, № 6, 383—404 (англ.)

Описывается метод изучения загрязнений атмосферы (ЗА) городов конденсацией проб воздуха в ловушках с жидким кислородом и последующим анализом испаряемого конденсата при помощи масс-спектрографа. Метод был применен для определения ЗА 7 городов США. Полученные конденсаты представляют сложные смеси в-в с числом соединений намного большим, чем число отдельных масс-спектров, что делает невозможным определение индивидуального состава смеси. Поэтому принят способ определения источников ЗА, число которых сравнительно невелико, а характеристики выбросов постоянны. Установлено, что общим для всех городов источником ЗА являются газы автотранспорта, включая сюда как выхлоп двигателей, так и пары, выделяемые на произ-вах и при хранении жидкого горючего. Намечено возможное группирование ЗА по источникам: а) пары бензина; б) ацетилен и хлорвинил; в) бутадиен, акрилонитрил, хлоропрен, винилацетилен и дихлорэтилен; г) бензол; д) крезол, фенол и стирол; е) этилалкоголь; ж) олефины; з) четыреххлористый углерод и др. Ю. Скорецкий

50810. **Некоторые особенности оседания пыли. Лукас** (Certain aspects of the deposition of dust. Lucas D. H.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 202, 623—627 (англ.)

Для уточнения результатов обследования загрязнения почвы летучей золой по соседству с электростанцией проведены дополнительные замеры оседания пыли из воздуха. В опытах применялись стандартные сосуды, установленные на уровне почвы (вместо 1,2 *м* над уровнем в прежних опытах) и заполненные наполовину водой, а также воздушные баллоны для визуального наблюдения за распространением дымного факела. Обнаружено, что сосуды на уровне почвы улавливают в несколько раз больше пыли, чем установленные за высоте 1,2 *м*. Однако большая часть уловленной пыли состояла из пыли, поднятой ветром с земли, и являлась «паразитическим оседанием». Залитые водой сосуды улавливают в среднем вдвое больше пыли, чем пустые. Микроскопич. исследованием оседающей в сельской местности пыли установлено, что лишь $^1/_4$ этой пыли является летучей золой ближайшей электростанции. Ю. Скорецкий

50811. **Очистка газов от пыли и дыма. Сомерс** (Dust and fume control. Somers J. C.), Mech. Engng, 1957, 79, № 11, 1022—1024 (англ.)

Общие рекомендации по освобождению атмосферы вокруг промышленных предприятий от производственной пыли, дыма и дурных запахов. Приводится графич. сопоставление различных видов пыли и дыма, классифицированных по размерам частиц в пределах 0,001—1000 μ, и газоочистительных аппаратов, предназначенных для улавливания частиц. Дано сравнение эффективности пылеулавливания для смеси частиц состава: <10 μ 30%; 10—40 μ 50%; >40 μ 20% в стандартном циклоне, мультициклоне, рукавном фильтре, мокром циклоне, струйном газопромывателе, насадочном скруббере и электрофильтре. Ю. Скорецкий

50812. **Определение числа и размеров частиц пыли в атмосфере городов. Джейкобс, Брейверман, Теофил, Хокхейзер** (Determination and measurement of particles in city atmospheres. Jacobs Morris B., Braverman M. M., Theophil Charles, Hochheiser Seymour), Amer. J. Public Health, 1957, **47**, № 11, Part 1, 1430—1433 (англ.)

Проба атмосферного воздуха в объеме 70 *л* просасывается аспиратором со скоростью 10 *л/мин* через диск фильтровальной бумаги типа «миллипор» с эффективным диам. 17 *мм*. После экспозиции диск помещается на предметное стекло микроскопа, смачивается каплей кедрового масла, закрывается покровным стеклом и устанавливается в микропроекционный аппарат, дающий общее увеличение до 4500. Счет числа частиц и одновременное определение их размеров ведется по калиброванным полям на экране проектора размером 25 × 20 *см*. Счет ведется до ∼ 500 частиц с регистрацией числа просчитанных полей (эквивалентная площадь одного поля 0,0024 *мм*²). Приведены примеры отдельных анализов и таблицы дневных и месячных изменений в запыленности атмосферы Нью-Йорка. Ю. Скорецкий

50813. **Удаление двуокиси серы из дымовых газов. Паркер** (The removal of sulphur dioxide from flue gases. Parker A.), Smokeless Air, 1957, **28**, № 104, 101—102, 106; J. Instn Public Health Engrs, 1958, **57**, № 1, 5—16. Discuss., 16—19 (англ.)

Дымовые газы с целью извлечения SO_2 промываются р-ром аммонийных солей, к которому добавляется свежий NH_3 по мере поглощения SO_2. При использовании синтетич. NH_3 циркулирующая жидкость представляет собой почти насыщ. р-р $(NH_4)_2SO_4$ с примесью $(NH_4)_2SO_3$ и NH_4HSO_3, которые далее окисляются кислородом воздуха в $(NH_4)_2SO_4$. Выводимая из системы жидкость подвергается упариванию с выделением кристаллов $(NH_4)_2SO_4$. Сточные воды отсутствуют. При начальной конц-ии SO_2 в газе $\geqslant 0{,}06$ об.% одна ступень абсорбции дает степень извлечения SO_2 до 90%, две ступени до 95—98%. Потери аммиака 3—8%. Ю. Скорецкий

50814. **Удаление отработанных газов из газовой аппаратуры. Льобера** (Evacuación de los gases quemados en los artefactos de gas. Llobera Raul R.), Ingeniería e ind., 1956, **24**, № 265, 82—88, 108 (исп.)

Скорость движения отработанных газов по трубам выражается ф-лой: $V = (2g \cdot H \cdot (p - p')/p'(1 + F \cdot L \cdot C/S + A))$, где g — ускорение, H — высота выхлопной трубы, p — уд. вес воздуха, p' — уд. вес отработанного газа, F — коэф. трения. L — длина труб, C — периметр, S — площадь сечения труб, A — коэф. местных сопротивлений. Отсюда кол-во отработанного газа $Q = S \cdot V$. На скорость движения газа в трубах может влиять направление ветра, наличие соседних вентиляционных установок и пр. Установку выхлопной трубы для газов следует производить с учетом этих факторов. И. Крауз

50815. **Исследование взвешенной в воздухе пыли. Уитби, Алгрен, Джордан, Аннис** (The ASHAE air-borne dust survey. Whitby K. T., Algren A. B., Jordan R. C., Annis J. C.), Heat. Piping and Air Condit., 1957, **29**, № 11, 185—192 (англ.)

Проведено изучение физ. свойств атмосферной пыли (П) с целью получения унифицированного метода оценки эффективности пылеулавливания различных воздухоочистительных аппаратов (А). В разных географич. пунктах, внутри и снаружи помещений, определялись: а) общая конц-ия П, содержание в ней волокнистых и тонких частиц; б) окрашивающая способность П; в) дисперсный состав П; г) уд. вес частиц П; д) пористость уплотненного осадка П и е) оседание П на поверхностях. Пробы воздуха отсасывались через фильтрующие диски диам. 47 *мм* из бумаги «милли-

пор» с последующим анализом запыленных дисков методами фотометрии, оптич. и электронной микроскопии, седиментации и др. Описана техника отбора проб и анализов, приведены табличные и графич. данные результатов определений. Установлено, что: 1) отклонения в характеристиках П, взятой из различных мест, настолько велики, что общее содержание П может служить лишь для очень грубой оценки работы А; 2) наибольшее окрашивание дают частицы П $< 5\ \mu$; 3) П, выделяемая в летний период, тоньше, светлее и содержится в меньших конц-иях, чем в зимний период.
Ю. Скорецкий

50816. **Усовершенствование весового способа определения запыленности газов. Воскресенский П. И.,** Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 426—431

Для непрерывного контроля запыленности газов одновременно в разных участках произ-ва разработана полуавтоматич. установка (ПУ). Основой ПУ является автоматич. реометр для отбора постоянного кол-ва газа при колебаниях скорости газа в газоходах до ±15%. Для предотвращения забивания заборной трубки ПУ высокодисперсной пылью скорость газа в канале трубки должна поддерживаться строго в пределах 10—15 *м/сек*. Фильтрация пыли при отборе пробы ПУ производится или бумажной гильзой (1,5—7,0 *г* пыли) или тканевым фильтром (50—80 *г* пыли) за один отбор.
Ю. Скорецкий

50817. **Определение свободной двуокиси кремния в производственной пыли. Добровольская В. В.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 23—26

Метод определения свободной SiO_2 основан на способности $H_4P_2O_7$ растворять силикаты, почти не оказывая действия на SiO_2. Пробы пыли отбираются на фильтр (Ф), доведенный до постоянного веса. Воздух протягивается со скоростью 15—20 *л/мин*. После отбора проб Ф доводят до постоянного веса. Разница постоянного веса Ф до и после отбора пробы указывает кол-во пыли воздуха. Ф озоляют при т-ре 500—600° в кварцевом тигле. К остатку в тигле прибавляют 5 *мл* HCl (конц.) и 2 *мл* HNO_3 (конц.), нагревают 8—10 мин., содержимое переносят в хим. стакан, добавляют 20 *мл* горячей H_2O, фильтруют. Ф высушивают и озоляют в кварцевом тигле. Остаток обрабатывают $H_4P_2O_7$ при т-ре 250° в течение 15 мин. После охлаждения содержимое тигля переносят в хим. стакан с 50 *мл* H_2O, нагретой до 60°. Нерастворенный остаток отстаивается 1,5—2 часа, р-р фильтруется. Остаток на Ф промывают горячей H_2O и HCl (1 : 9) до исчезновения р-ции на ион Р. Ф с осадком высушивают, прокаливают при т-ре 900°—950°, охлаждают и взвешивают. Если полученный вес осадка $> 0{,}01$ *г*, то содержание SiO_2 определяют путем обработки HF в присутствии H_2SO_4, если вес осадка $< 0{,}01$ *г*, то SiO_2 определяют колориметрически по восстановленному силикомолибденовому комплексу.
Т. Соловьева

50818. **Повышение четкости контура частиц при подсчетах препаратов пыли. Гернет Е. В.,** Научн. работы хим. лабор. Горьковск. н.-и. ин-та гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 96—101

Для повышения четкости контура частиц пыли предлагается напыление препаратов в вакууме Se, дающее совершенно прозрачный ярко-красный слой с показателем преломления 2,8, что увеличивает контраст, четко выявляет подробности строения частиц, облегчает их подсчет. Описана установка для распыления Se в вакууме (10^{-2} *мм* рт. ст.), приводятся схемы, графики для расчетов.
Т. Бржевская

50819. **Обзор систем обработки воздуха, применяемых при отделке металлических поверхностей. Вальтер** (A survey of air treatment systems in use in the metal-finishing industries. Walter Leo), Metal Finish. J., 1957, 3, № 32, 323—325, 338 (англ.)

Даются рекомендации по устройству систем аспирации и пылеулавливания при процессах очистки и отделки металлич. изделий. Отмечается почти полное прекращение сухой пескоструйной обработки поверхностей кварцевым песком из-за опасности заболеваний силикозом. Взамен применяется очистка изделий закаленной стальной дробью либо абразивным шламом. Приведены фото аспирационных зонтов, передвижных пылеуловителей, сборных вытяжных воздуховодов, выхлопных труб и др. устройств.
Ю. Скорецкий

50820. **Материалы к нормированию загрязнения воздуха помещений санитарно-показательными микробами. Туржецкий К. И., Оленьева Е. И., Гинзбург Б. Е.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 9, 26—28

На основании исследований воздуха помещений чашечным методом установлено, что при 20-минутной экспозиции 2 чашек шоколадного агара из воздуха чистых помещений выделяется $\leqslant 2$ колоний (К) зеленящего стрептококка, из воздуха слабо загрязненных помещений — до 4, выделение > 4 К — показатель сильной загрязненности (З) воздуха микрофлорой верхних дыхательных путей человека. При исследовании общей З воздуха в чашках с обычным агаром сильная З дает > 500 К, слабая З — до 500 К, в чистых помещениях выделяется $\leqslant 200$ К.
Т. Бржевская

50821. **Защитные мероприятия против ожогов. Клост** (Schutzmaßnahmen gegen Brandverletzungen. Klost Walter), Brandverhüt. und Brandbekämpf., 1957, 7, № 4, 49—54 (нем.)

Обзор. Приводятся некоторые статистич. данные об ожогах на произ-ве. Описаны отдельные производственные процессы, при которых наиболее часто возникают ожоги, защитные мероприятия, средства для гашения пламени, конструкция защитной одежды, материалы для ее изготовления и др. Приведена схема частоты ожогов на отдельных участках тела рабочего.
Я. Дозорец

50822. **Эффективные мероприятия по технике безопасности, вызванные высоким травматизмом. Фост** (High injury rate proves need for effective safety program. Faust Raymond J.), Water Works Engng, 1956, 109, № 12, 1121—1122 (англ.)

Пром-сть водоснабжения занимает первое место по частоте производственных травм среди лиц, работающих в области коммунального хозяйства США. Число травм достигало в 1953—1955 гг. в среднем 17,42 на млн. рабочих часов. Для повышения техники безопасности в этой области Американской ассоциацией работников водоснабжения разработана программа мероприятий.
Ю. Скорецкий

50823. **Новая установка для разделения жиров. Проблемы контроля нагревания и охлаждения воздуха.**— (New fats separation plant. Air control, heating and refrigeration problems.—), Heat. and Air Treatm. Engr, 1958, 21, № 1, 8—9 (англ.)

Р-р жирных к-т в 90%-ном метаноле (I) с добавкой активатора кристаллизации стеариновой к-ты пропускается через кристаллизатор. Образовавшаяся смесь жидкой олеиновой и кристаллич. стеариновой к-т подвергается разделению на вакуум-фильтре при низкой т-ре, поддерживаемой аммиачным рефрижератором, используемом также для охлаждения I и его смеси с к-тами. Ввиду воспламеняемости и токсичности паров I здание установки оборудовано автоматич. противопожарной системой с углекислотным тушением. Автоматич. анализаторы содержания I в воздухе дают сигнал тревоги при повышении конц-ии выше допустимой.
Ю. Скорецкий

50824. **Огнестойкость предварительно напряженного бетона.** Хилл, Аштон (The fire resistance of prestressed concrete. Hill A. W., Ashton L. A.), Civil Engng and Public Works Rev., 1957, 52, № 617, 1249—1253 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 12258.

50825. **Методы устранения электростатических зарядов с упаковочных материалов.** Родер (Möglichkeiten zur Beseitigung elektrostatischer Aufladungen auf Packstoffen bei der maschinellen Verarbeitung. Roder Hans-Erich), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 1, Beilage, 1—5 (нем.)

При машинной обработке бумаги и других упаковочных материалов на поверхности их накапливается заряд статич. электричества. Механизм образования зарядов до сих пор окончательно не выяснен. Статич. электричество затрудняет обработку упаковочных материалов, особенно на современных быстроходных машинах, вследствие притяжения и отталкивания материалов, что препятствует нормальному ходу ленты, кроме того, возможен взрыв в результате разряда при работе с воспламеняющимися в-вами. Рассматриваются 2 метода отвода электростатич. заряда: 1) добавление хим. в-в для уменьшения интенсивности образования зарядов или увеличения проводимости упаковочных материалов, для чего используются глицерин, полигликоли, полиспирты, этаноламины, эфиры фосфорной к-ты и др.; 2) отвод заряда физ. методами: а) обеспечением в рабочих помещениях повышенной влажности для отвода зарядов влажным воздухом; б) ионизация воздуха радиоактивными в-вами или электрич. полями высокого напряжения. Рекомендуется комбинированное использование этих методов. Библ. 41 назв. И. Большов

50826. **Вентиляция в керамической промышленности.** Бим (Ventilation in the ceramic industry. Beam James R.), Ceramic Age, 1957, 70, № 4, 26—28 (англ.)

Одно из требований к проекту вентиляции состоит в том, что число отверстий в здании должно быть минимальным и здание должно иметь хорошую термоизоляцию крыши и наружных стен. При большом числе окон невозможно кондиционировать воздух помещений, а вентиляция затрудняется солнечной радиацией и потоками наружного воздуха. Наилучший контроль т-ры и влажности воздуха достигается при размещении приточного вентилятора в напорной камере снаружи здания и нагнетании воздуха в производственные помещения при поддержании в них небольшого избыточного давления. Отсасываемый нагретый воздух печного отделения подается в напорную камеру, причем рекуперированного тепла может оказаться достаточно для покрытия отопительных нужд з-да. Ю. Скорецкий

50827 Д. **Вопросы гигиены труда в производстве синтомицина и левомицетина.** Штейнберг Г. Б. Автореф. дис. канд. мед. н., Центр. ин-т усоверш. врачей, М., 1958

50828 П. **Держатель радиоактивного источника и защитный контейнер.** Пеннок, Баккьери (Radioactive source holder and shielding container. Pennock John C., Bacchieri Albert J.) [Tracerlab, Inc.]. Пат. США 2711485, 21.06.55

Патентуется конструкция, служащая для образования направленного пучка лучей, которые используются в лечебных целях и для радиографии структурных материалов. Оригинальный способ крепления источника излучения в подвижном экране позволяет просто и безопасно перемещать источник из положения хранения в рабочий контейнер. Устройство рассчитано на использование источников, эквивалентных $\geqslant$ 50 *г* Ra. Л. Еловская

См. также: Токсичность гексахлорциклогексана и его гамма-изомера 20244Бх. Отравление силицилатом 20242Бх. Техника безопасности при работе с радиоактивными в-вами в лаборатории 50119. Токсичность сырья для пластмасс 52020. Безвредная для людей инсектицидная краска 52174. Фильтровальные ткани (для пыли) 50570. Осаждение пыли 50573. Улавливание: сурьмяной пыли 50575; свинцовой пыли 50577. Обработка дымовых газов 50578. Автоматич. пробоотборник для воздуха 50668. Огнезащитные краски 52172

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

50829. **Проблемы горючего для атомных реакторов.** I, II. Такэтани. Кикай-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 9, 1021—1024; № 11, 1263—1267 (японск.)

50830. **Применение экстракции растворителями в металлургии.** Розенбаум, Клеммер (Metallurgical applications of solvent extraction. Rosenbaum J. B., Clemmer J. B.), Mines Mag., 1957, 48, № 8, 21—24 (англ.)

Обзор. Применение экстракции р-рителями в ядерной технологии. Особенности этого процесса. Перспективы применения экстракции для получения чистых Si, Ge, Se, Ti, Sb, Fe, Mo, Cr, W, Co и Ni. Требования, предъявляемые к экстрагентам. Возможности снижения потерь органич. фазы; экстракция непосредственно из пульпы. Разделение Nb и Ta экстракцией Ta метилизобутилкетоном из HF-HCl-р-ра; разделение Th и редкоземельных элементов, разделение Ni и Co. Выделение ценных примесей из р-ров U, Mo, W. Библ. 15 назв. Л. Херсонская

50831. **Экстракция уранилнитрата трибутилфосфатом. Экстракция из азотнокислых растворов.** Сато, Гото (Sato Taichi, Goto Totaro), Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1444—1447 (японск.)

50832. **Производство металлического урана.** Зейдль (Výroba kovového uranu. Seidl Karel), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 649—651 (чешск.)

Обзор современных производственных методов восстановления U из соединений. Библ. 5 назв. И. Елинек

50833. **Радиохимический центр. Новые лаборатории в Эмершеме.**— (Radiochemical centre. New laboratories opened at Amersham.—), Nucl. Power, 1957, 2, № 20, 520—521 (англ.)

В Эмершеме (Англия) открываются новые лаборатории для произ-ва радиоизотопов. Новые установки рассчитаны на более высокий уровень активности.

18*

Предполагается перерабатывать по 1000 *кюри* Cs^{137} и большие кол-ва других изотопов. Повышается качество изотопов и расширяется номенклатура выпускаемых препаратов. В. Левин

50834. **Цирконий и его сплавы. Тызак** (Zirconium — and its alloys. Tyzack C.), Nucl. Engr, 1958, **3**, № 24, 102—114 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Обзор. Свойства, способы получения и применение. Библ. 73 назв. В. Матвеев

50835. **Производство и выбор графита (для атомных реакторов). Сонода, Мурата,** Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 12, 9—14 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв. В. Матвеев

50836. **Очистка графита. Гаррис** (Purification of graphite. Harris P. M., Miss. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, Inf/Bib 109, 7 pp.) (англ.)

Перечень литературы за период 1926—1955 гг. по вопросу очистки графита. Библ. 44 назв. Л. Херсонская

50837. **Использование ниобия в ядерных установках. Лаццерини** (L'impiego del niobio negli impianti nucleari. Lazzerini Renato), Calore, 1958, **29**, № 1, 7—15 (итал.)

50838 П. **Обработка фосфатной породы с извлечением содержащихся в ней фосфора и урана. Мак-Каллох** (Treatment of phosphate rock to recover phosphorus and uranium values. McCullough Robert F.). [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2767045, 16.10.56

Измельченную ($\sim 50\%$ — 200 меш.) фосфатную породу (ФП) (напр., из Флориды) обрабатывают 63—70%-ной H_2SO_4, взятой в кол-ве 101—120% от теоретически необходимого для образования монокальцийфосфата (I) и взаимодействия с реакционноспособными примесями породы. Сернокислотную обработку ведут в присутствии небольших кол-в окисляющего агента, в частности 0,4—1,0 вес. ч. HNO_3 на 100 вес. ч. ФП. В качестве окислителей могут быть также использованы гипохлориты, хлориты, хлораты, перхлораты, нитраты щел. и щел.-зем. металлов, $KMnO_4$, MnO_2, H_2O_2. Массу тщательно перемешивают, добиваясь равномерного распределения к-ты в обрабатываемом материале. Полученную смесь выдерживают в течение 14—40 (30) дней (повышая таким образом содержание водорастворимой P_2O_5 до 94—97%) и выщелачивают затем водой в непрерывном противоточном цикле. Отделяемый нерастворимый осадок содержит $\leqslant 2,5\%$ от исходного кол-ва P_2O_5 и $\sim 10\%$ U. 20—33%-ный р-р I, содержащий U, обрабатывают с целью селективного выделения чистых U- и P-содержащих продуктов. U извлекают известными способами: экстракцией органич. в-вами или с помощью ионообменных смол. Водн. р-р после отделения U вначале частично нейтрализуют основными O_2-содержащими соединениями щел.-зем. металлов (II), в частности известняком. II вводят в кол-ве, достаточном лишь для взаимодействия с F; продолжительность обработки р-ра II 30 — 60 (45) мин. После этого р-р обрабатывают II, взятым в кол-ве, необходимом для перевода всего растворенного фосфата в дикальцийфосфат (III). III меньшей степени чистоты непосредственно осаждают из неочищ. р-ра. В другом варианте свободный от U р-р выпаривают досуха при т-ре $\leqslant 200°$, получая в осадке III, или же гранулируют III и сушат во вращающейся печи. Л. Херсонская

50839 П. **Производство металлических порошков и гидридов металлов. Александер, Уэйд** (Method for producing powders of metals and metal hydrides. Alexander Peter P., Wade Robert C.) [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2753255, 3.07.56

Галогениды гидридообразующих металлов (тетрахлориды и тетрабромиды U, Ti, Zr, V, Th; пентахлориды W, U, V и других металлов) восстанавливают CaH_2, который получается по р-ции $CaCl_2 + 2NaH \rightarrow CaH_2 + 2NaCl$. Применяется смесь 1 моля CaH_2 и 2 молей NaCl в кол-ве, составляющем 5—15%-ный избыток (по Ca_2H) против теоретически необходимого для восстановления данного галогенида до металла. Процесс проводят в атмосфере H_2 либо Ar при небольшом избыточном давлении (1 *ати*) и т-ре в интервале между 100° и точкой плавления реакционной смеси. По окончании восстановления галогенида т-ру в реторте повышают до расплавления смеси, сохраняя избыточное давление инертного газа. При соответствующей т-ре и длительности выдержки на этой стадии процесса избыточный CaH_2, оставшийся в реакционной смеси, полностью восстанавливает все присутствующие кислородные соединения. С целью дегазации полученного гидрида и укрупнения зерен металла в реторте создают вакуум и поддерживают его в течение $\sim 0,5$ часа при 800—900°. Л. Херсонская

50840 П. **Извлечение урана из фосфорной кислоты и фосфатных растворов с помощью ионного обмена. Лонг, Бейлс** (Recovery of uranium from phosphoric acid and phosphate solutions by ion exchange. Long Ray S., Bailes Richard H.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2770520, 13.11.56

Для извлечения U из фосфорной к-ты или фосфатного р-ра, напр., содержащего 25—35% H_3PO_4 и $\sim$ 105 *мг/л* U_3O_8, этот р-р окисляют H_2O_2, MnO_2, хлоратом или другим окислителем для перевода U в 6-валентное состояние, при этом образуется комплексный анион уранилфосфата. Если необходимо, в р-р добавляют недостающее для образования комплекса кол-во фосфата или хлорида (при добавках хлорида его конц-ию в р-ре доводят до 5 *M*). Р-р контактируют с анионообменной смолой сильноосновного типа («Дауэкс-1 или 2»), на которой селективно адсорбируется уранилфосфат или -хлорид. Степень извлечения U зависит от полноты его окисления и составляет 95%. Селективную десорбцию U со смолы осуществляют при т-ре ~ 60° различными элюентами: 1—5 (2) *M* к-тами HCl, H_2SO_4, HNO_3; смесью разб. H_2SO_4 с сульфатами; разб. H_2SO_4, содержащей добавки восстановительных агентов (H_2S, солей гидразина и гидроксиламина). Десорбция может быть осуществлена р-ром хлорида (< 1 *M*), в частности NaCl с конц-ией < 4 *M*, причем этой операции может предшествовать обработка газообразным SO_2. Л. Херсонская

50841 П. **Способ выделения плутония. Хилл, Томпсон** (Plutonium recovery process. Hill Orville F., Thompson Stanley G.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2767044, 16.10.56

Для выделения Pu, из облученного нейтронами U, исходный U, содержащий Pu и радиоактивные продукты распада, растворяют в HNO_3, получая 20—40%-ный р-р $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, и окисляют Pu и U до 6-валентного состояния; затем добавлением карбонатов щел. металлов, напр. Na_2CO_3, pH р-ра устанавливают $> 6,8$ (конц-ия CO_3^{2-} в р-ре не должна превышать 3 *M*), при этом Pu и U образуют с CO_3^{2-} комплексные ионы. В такой р-р вводят растворимую соль редкоземельного металла цериевой группы или $La(NO_3)_3$. Образующийся осадок основного карбоната La служит коллектором, с которым соосаждаются продукты распада (Ba, Zr, Nb и пр.). После отделения карбонатного осадка Pu селективно восстанавливают (гидразином, гидроксиламином, H_2O_2, H_2S) до 3- и 4-валентного состояния. Р-р подкисляют HNO_3, доводя конц-ию к-ты до величины больше 1 н., после чего

к нему добавляют растворимую соль Bi (2,5 *г/л* Bi^{3+}). С выпадающим осадком $Bi(OH)_3$ при т-ре > 40° соосаждается Pu, который затем легко отделяется. В качестве коллектора для Pu может служить также фосфат Bi. В р-р можно вводить непосредственно соединения, служащие коллекторами, однако рекомендуется их получать в зоне р-ции. Пример. U, содержащий по 0,02% Pu и продуктов распада, растворяют в HNO_3, получая 40%-ный р-р $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2 н. HNO_3. Pu окисляют $KMnO_4$ (конц-ия $KMnO_4$ 0,01 н.) при 60° в течение 1 часа, и полученный р-р вводят в насыщ. р-р Na_2CO_3, повышая pH до 9,5—11. К смеси добавляют $La(NO_3)_3$ до конц-ии La^{3+} 1 *г/л*. После выдержки в течение 1 часа при 75° осадок отфильтровывают, и восстанавливают Pu 1 час при 50° $(NH_2OH)_2H_2SO_4$, доводя его конц-ию до 0,1 *M*. К р-ру прибавляют $Bi(NO_3)_3$ до содержания Bi^{3+} ~3,5 *г/л*, и выдерживают смесь в течение часа при 50°. С коллектором соосаждается ~ 99% Pu. Л. Херсонская

50842 П. **Метод [разделения Pu и U] при помощи осаждения карбонатами. Браун, Хилл, Джаффи** (Process using carbonate precipitation. Brown Harrison S., Hill Orville F., Jaffey Arthur H.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2768871, 30.10.56

Для выделения Pu из облученного U и продуктов деления, облученный U растворяют в HCl и получают ~ 5% р-р, в который вводят восстановитель ($NaNO_2$, NH_2OH, SO_2) для поддержания U в виде U^{4+}, а Pu в виде Pu^{3+}. Доводят pH р-ра до 2,7—3,0 (2,5—4,0) добавлением тв. $NaHCO_3$, причем выпадает осадок основного карбоната U^{4+}. Осадок отфильтровывают или центрифугируют и промывают р-ром $NaHCO_3$ и в фильтрате создают pH ~6,5 (5,5—7,5); Pu^{3+} соосаждают с La^{3+}, вводя последний в виде $La(NO_3)_3$. Осадок карбонатов La и Pu фильтруют и растворяют в ~40%-ной HCl, которую берут в кол-ве, достаточном для образования в р-ре 2,4 н. HCl. Затем Pu окисляют действием $Na_2Cr_2O_7$ (конц-ия 0,1 *моль/л*, нагрев в течение 0,5 часа при 65°) до Pu^{6+} и отделяют продукты деления, осаждая La тв. бикарбонатом при pH 6,5—7,2. Выход Pu — 94%. В. Матвеев

50843 П. **Обработка [руды] реагентами для электростатической сепарации берила. Фрас** (Reagent conditioning for electrostatic separation of beryl. Fraas Foster) [United States of America as represented by the Solicitor of the Department of the Interior]. Пат. США 2769536, 6.11.56

Для повышения селективности при электростатич. выделении берила из пегматитовой породы измельченную обогащаемую руду (Р) в виде пульпы (с содержанием твердого в-ва ~ 25—75%) обрабатывают разб. водн. р-ром NH_4OH или щелочи (предпочтительно NaOH). Отделенную от р-ра и промытую Р затем репульпируют и обрабатывают (при том же отношении Т : Ж, что и в предыдущей стадии) разб. водн. р-ром HF. Необходимое кол-во NaOH и HF на 1 *т* Р 0,23—45 *кг* (эта величина изменяется в соответствии с составом Р). Затем Р промывают водой, в которой эмульгировано ⩽ 0,1% (напр., 0,006% для Р, содержащей < 0,5 BeO) жирной к-ты, в частности олеиновой. pH эмульсии ~ 7 (получают добавлением HCl). Промывание ведут до установления постоянной величины pH промывных вод. Отмытую Р сушат при т-ре ⩽ 100° и подвергают электростатич. сепарации при 50° и относительной влажности воздуха 30%. Пример. Р, содержащую 0,46% BeO, измельчают и фракцию −10 + 35 меш обрабатывают при перемешивании в течение 5—30 мин. водн. р-ром NaOH (0,45 *кг* NaOH на 1 *т* Р). После 4-кратной промывки Р ее обрабатывают разб. HF; затем промывают водн. эмульсией, содержащей 0,23 *кг* мыла на 1 *т* воды (pH ~ 6—7), сушат и подвергают электростатич. сепарации. Полученный концентрат содержал 11,4% BeO при общем извлечении его 88,0%. Л. Херсонская

50844 П. **Экстракция циркония растворителем. Уилхелм, Уолш, Керриган** (Solvent extraction of zirconium values. Wilhelm Harley A., Walsh Kenneth A., Kerrigan James V.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2753250, 3.07.56

Для раздельного выделения Zr и Hf из кислых водн. р-ров с конц-ией ~ 0,3—0,6 *M* $ZrOCl_2$ и 0,006 *M* $HfOCl_2$ в исходный р-р вводят высаливающие агенты-ионы Cl^-, напр. в виде $CaCl_2$ и NO_3^-. Оптимальная конц-ия $CaCl_2$ 1—2 *M* (предпочтительно 1,5—1,65 *M*), NO_3^- 2,5—5 *M*, считая на HNO_3. Такой р-р контактируют с органич. р-рителем (ОР), не смешивающимся с водой (алкил-, арилфосфаты или их смеси). ОР с высокой вязкостью можно применять в смеси с разбавителями (эф., дибутиловым эф., различными углеводородами, нефтяными фракциями с уд. в. 0,75 и т. кип. 75—82° и др.). Рекомендуют смесь (в об.%): трибутилфосфата 60 и дибутилового эфира 40. ОР следует предварительно насытить теми высаливающими агентами (солями и к-тами), которые добавлены к исходному водн. р-ру. При экстракции в ОР в основном переходит Zr. Наиболее эффективна для экстракции схема непрерывного противотока; соотношение ОР : водн. р-р может колебаться от 1 : 10 до 10 : 1 и зависит от вида ОР и конц-ии р-ра. ОР, отделенный от исходного р-ра, отмывают водой от небольшого кол-ва Hf. Затем из ОР Zr реэкстрагируют водой или (предпочтительно) 3,5 н. HCl или 7 н. H_2SO_4. При реэкстракции соотношение фаз вода : ОР = 0,8 : 1. Извлечение Zr в реэкстракт, содержащий 0,017% Hf, до 99%. Водн. рафинат содержит 96% Hf. Л. Херсонская

См. также: Керамич. топливо 51012. Автоматич. пробоотборник для воздуха 50668.

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

50845. **Процесс получения серной кислоты методом мокрого катализа. Джобадзе С. А., Рудинский Е.**, Газ. пром-сть, 1958, № 1, 16—19

Приведены схемы, описание оборудования и эксплуатационные данные установки для получения H_2SO_4 на Щекинском газовом з-де. Для переработки используют газы [состав (в %): H_2S 5,5—6, CO_2 93,5—93, H_2 0,7, углеводороды 0,25, CO 0,09] десорбции р-ра моноэтаноламина, получаемые в цехе очистки газа от H_2S. Газы поступают под избыточным давл. 100—110 *мм* рт. ст. в верх печи, где расположены 2 ряда шамотных дюз для смешения газа с нагретым воздухом; на колосниковой решетке печи уложена шамотная насадка и куски боксита (катализатор р-ции окисления H_2S в SO_2) размером 80—100 *мм*. Оптимальная т-ра печи: вверху 350—380°, в середине 600—650°, внизу 640—680°. Газы, содержащие (в %): SO_2 2,4—3, CO_2 45—44, N_2 40, O_2 8, H_2O 5—6, выходят из печи снизу, проходят теплообменник (где охлаждаются до 450—460°, нагревая воздух до 280—300°), а затем контактный аппарат с 3 слоями Ba-V-контактной массы и 2 внутренними теплообменниками. Для отвода теп-

ла р-ции и регулирования т-ры в межтрубное пространство этих теплообменников подают воздух, нагретый в наружных теплообменниках. Затем газы проходят горизонтальный конденсатор, разделенный перегородками на 3 камеры, где в р-ре H_2SO_4 конденсируются SO_3 и H_2O и образуется 93—94%-ная H_2SO_4. Далее газы проходят брызгоуловитель с насадкой, орошаемой слабой к-той, затем электрофильтры и с содержанием $\leqslant 0,2$ *г/м*³ H_2SO_4 выбрасываются в атмосферу. Указаны изменения, внесенные в запроектированную технологич. схему, оборудование и коммуникации. Г. Рабинович

50846. О возможности получения элементарной серы термическим разложением медных концентратов местечка Бора (Югославия). Спасич, Кнежевич (O mogućnosti dobijanja elementarnog sumpora termičkim razlaganjem borskog koncentrata bakra. Spasić Miodrag, Knežević Boško) Tehnika, 1957, 12, № 11, Rud. i metalurg., 8, № 11, 274—276 (сербохорв.; рез. нем.)

Установлено, что способ термич. разложения медных концентратов непригоден для получения элементарной S. Л. Херсонская

50847. Переработка обжиговых газов для получения чистой серы. Балей (Zpracování pražných plynů na čistý kysličník siřičitý. Balej Jan), Chem. průmysl., 1957, 7, № 12, 646—648 (чешск.)

Обзор современного состояния техники использования S из обжиговых или других отходящих газов в виде SO_2. Библ. 17 назв. И. Елинек

50848. Производство серы из отходов нефтепереработки. Зиновьев М. Д., Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 1, 32—40

Обзор. Распределение S по фракциям при переработке высокосернистой нефти Урало-Волжских районов. Очистка сухих ($C_1 - C_2$) и жидких (C_3—C_4) газов от H_2S р-рами этаноламинов и р-ром K_3PO_4. Р-ции при процессе окисления H_2S в S. Получение S из H_2S в установках с одно- и двухступенчатым контактированием на з-дах в Фоули и Стейнлоу (Англия) (см. также РЖХим, 1956, 72689; 1956, 20231). Приведены технико-экономич. соображения. Библ. 7 назв. Г. Рабинович

50849. Опыт размола пирита на импеллерной дробилке. Танэмура, Сугавара, Наката (Tanemura Tadashi, Sugawara Katsuo, Nakata Haruo), Рюсан, J. Sulphuric Acid. Assoc. Japan, 1957, 10, № 6, 1—5 (японск.; рез. англ.)

Ввиду перехода с использовавшихся ранее серных руд Хоробетсу на пиритные руды Абута, обладающие другими свойствами и в частности твердостью, была испытана импеллерная дробилка. Исходными условиями опыта были следующие параметры: линейная скорость ротора (Р) 42 *м/сек*; расстояние между 1-м диском импеллера (ДИ) и билом (Б) 50 *мм*; между 2-м ДИ и Б 80 *мм*; материал Б — марганцовистая сталь; размер отверстий сита (С) 6 *мм*. Хотя вначале были получены хорошие результаты, процесс ввиду засорения С вскоре пришлось прекратить. Установка С барабанного типа с крупными отверстиями диам. 10 *мм* дала хорошие результаты. Несмотря на большой износ Б, были исследованы линейная скорость Р, материал Б, размер отверстий С и вся конструкция в целом. Сделаны следующие выводы: при данной производительности оптимальное число Б Р 2; оптимальная скорость Р 41 *м/сек*; в случае применения высокохромистых сталей износ Б 290—300 *г/т* продукта; износ ДИ 50 *г/т* продукта; продолжительность службы ДИ (1-го и 2-го) без замены 45—50 дней. Несмотря на хорошие результаты, полученные для пиритных руд, необходимо провести сравнительное исследование для серных руд, в частности, в связи с возможностью их воспламенения. Руды Абута легко дробятся на импеллерной дробилке до крупности < 10 *мм* с меньшими затратами труда и времени, чем на другом измельчающем оборудовании. Однако быстрый износ различных механич. частей этой дробилки и необходимость их замены повышает стоимость операции. Л. Херсонская

50850. Изменение скорости окисления сульфидов в зависимости от их природы. Полывянный И. Р., КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 4 (15), 84—96 (рез. каз.)

Исследования показали, что скорость окисления и степень десульфуризации аморфных PbS и ZnS значительно выше, чем кристаллич. искусств. или природных. Продукты обжига аморфных PbS и ZnS содержат значительно больше окислов, чем продукты обжига кристаллич. сульфидов. Библ. 6 назв. Г. Рабинович

50851. Опыт обжига флотационного колчедана в кипящем слое на Воскресенском химическом комбинате. Ульянов А. Т. В сб.: Автоматика и новая технол. в произв-ве сульфитн. целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 53—60

Приведены схемы, описание опытно-промышленной печи, характеристика ее 4-месячной работы и диаграмма теплового баланса. Печь прямоугольной формы запроектирована на производительность 90 *т/сутки* 42%-ного колчедана (или 7 *т/м*²); площадь пода $2,2 \times 6$ *м*², объем камеры 34 *м*³. Обжиговые газы проходили пыльную камеру (ПК) и мультициклон и подавались дымососом в электрофильтры. Т-ру в псевдоожиженном слое поддерживали $\sim 850°$, конц-ия SO_2 в газах на выходе из ПК составляла 10—12%, содержание пыли в газах перед дымососом 30 *г/м*³, содержание S в огарке 0,4%, в пыли 0,7%. После установки (за ПК) вертикального газотрубного котла-утилизатора с поверхностью нагрева 90 *м*² на рабочее давл. 13 *ати* и проведения ряда других мероприятий была достигнута проектная мощность. Указаны преимущества печи перед механич. полочными печами. Приведена схема проектируемой типовой круглой печи производительностью 150 *т/сутки* колчедана. Г. Рабинович

50852. Известковый метод извлечения двуокиси серы из отбросных газов. Гончаренко Г. К., Цейтлин А. Н., Ефимов В. Т., Литвиненко И. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 53—61

Приведены результаты исследований поглощения SO_2 суспензией $Ca(OH)_2$ в оросительном абсорбере диам. 80 *мм* и высотой 800 *мм*. Установлено, что конц-ия $Ca(OH)_2$ не влияет заметно на скорость абсорбции. Суспензия $CaCO_3$ достаточно хорошо поглощает SO_2. Суспензия $CaSO_3$ практически не поглощает SO_2 (при содержании в газе до 1,5% SO_2). Рекомендуется в производственных условиях применять распыливающие полые абсорберы, которые не будут забиваться кристаллами. Линейную скорость газа в свободном сечении абсорбера рекомендуется принимать в пределах 1—1,5 *м/сек* и плотность орошения до 40 *м*³/*м*² *час*. Объем абсорбера в *м*³ может быть определен по ур-нию: $V = g/(K\Delta p)$, где g — кол-во поглощенного SO_2 в *г/час*; Δp — средняя логарифмич. парц. упругость SO_2 в газе в *мм* рт. ст.; K — константа абсорбции в *кг/м*³ *час мм* рт. ст. K равна 4,3 *кг/м*³ *час мм* рт. ст. при 1% SO_2, линейной скорости газа 0,5 *м/сек* и плотности орошения 33 *м*³/*м*² *час*. Даны рекомендации по использованию для улавливания SO_2 барботажной аппаратуры. И. Слободяник

50853. Абсорбция олеума, содержащегося во влажных отходящих газах в скруббере Вентури. Тёйбер (Absorption feuchter Oleum-haltiger Abgase mit dem P-A Venturi-Scrubber. Teuber Wolfgang), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 10, 113—114 (нем.)

Отделение капелек олеума, распыленных в потоке газа в виде тумана с диаметром капелек < 1 μ, рекомендуется производить в скруббере Вентури. В самую узкую часть трубки Вентури, по которой в скруббер поступает подлежащий разделению газ со взвешенными в нем капельками олеума, впрыскивается 45—50%-ная серная к-та под таким давлением, чтобы ее струйки достигали оси потока газа. Отделяемые в циклоне капельки серной к-ты с абсорбированным олеумом собираются на дне циклона и непрерывно откачиваются насосом. В результате такой очистки содержание серной к-ты в газе падает от 3,5—5 *г* на 1 *м*³ до 100 *мг* на 1 *м*³. В. Реутский

50854 Д. **Исследование поведения сульфидов при окислительном обжиге. Чжоу Чжун-хуа.** Автореф. дис. канд. техн. н., Моск. ин-т цветн. мет. и золота, М., 1958

50855 П. **Производство порошка серы. Нэмото Горо.** Японск. пат. 2959, 20.04.56

Размельченную руду, содержащую самородную S, растворяют в легком масле или другом каком-либо р-рителе S и таким образом отделяют S от содержащихся в ней примесей. Р-р фильтруют и смешивают с водн. р-ром поверхностноактивного в-ва, все это хорошо перемешивают и охлаждают. Мельчайшие кристаллы S осаждаются в р-ре. Р-р фильтруют, после чего, если это необходимо, из фильтрата удаляют при помощи р-рителей масло, промывают фильтрат водой и просушивают. Пример. 40 ч. измельченной руды, содержащей ~ 60% S, растворяют при 120—130° в смешанном р-рителе, состоящем из 100 ч. легкого масла и 140 ч. сольвентнафты. Р-р фильтруют, отделяют S от примесей, к фильтрату добавляют 350 ч. 10%-ного водн. р-ра Na-соли алкиларилсульфокислоты; все это перемешивают мешалками со скоростью 120—150 об/мин и осаждают S. Осадок сушат и получают 24 ч. порошка чистой S, из которых 19 ч. помола имеют размер —200 меш, 4 ч.— 200 меш и 1 ч.— 170 меш. В. Зломанов

50856 П. **Способ получения серы из веществ, содержащих ее в элементарном виде. Рауш, Тумм** (Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus diesen in elementarer Form enthaltenden Stoffen. Rausch Hans, Thumm Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 958918, 28.02.57

S-содержащее в-во нагревают горячими O_2-содержащими газами в присутствии H_2 или H_2-содержащих в-в (битумов, H_2O-пара), причем содержание O_2 должно быть таким, чтобы после каталитич. конверсии образовавшегося H_2S с SO_2 (перед и/или после конденсации S) отходящие газы содержали ⩾3% SO_2 (для переработки в H_2SO_4). Пример. Во вращающуюся печь подавали прямотоком в 1 час 100 *кг* руды, содержащей 25% S, битумы и известняк, и 50 *м*³ газов, содержащих 7% O_2, с т-рой 1100°. Выходящие из печи газы с т-рой 350° содержали 360 *г/м*³ S, 5,4% SO_2 и 1,2% H_2S. Отходящая порода содержала 0,5 вес.% S. Газы очищались от пыли в электрофильтре при 320°, охлаждались в котле-утилизаторе до 150° (причем конденсировалась большая часть S) и проходили через скруббер с керамич. насадкой, орошаемой жидкой S, а затем при 120—150° через пористый катализатор, содержащий Al_2O_3, для конверсии H_2S в S с помощью SO_2. Газы после контактирования содержали 4,8% SO_2 и $< 0,1$% H_2S. Г. Рабинович

50857 П. **Способ очистки сероводорода. Марш, Ньюлинг** (Mejoras en la purificación de sulfuro de hidrógeno. Marsh John David Francis, Newling William Barry Savile) [North Thames Gas Board]. Мекс. пат. 55660, 21.07.55

Газ, состоящий в основном из H_2S и содержащий ⩾10% HCN, очищают от HCN действием H_2O-пара при 150—500° в присутствии катализатора. Образовавшийся NH_3 отделяют при промывке. В. Елинек

50858 П. **Способ получения двуокиси серы или серной кислоты и цемента. Кюне** (Verfahren zur Herstellung von Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure und Zement. Kühne Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961257, 4.04.57

Способ получения SO_2 и цементного клинкера из $CaSO_4$ или гипса отличается тем, что Са-сульфат и кокс, составляющие ~90% шихты, измельчают до размера ~ 2 *мм*, а остальное сырье (добавки, содержащие Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2, необходимые для получения цемента) подвергают тонкому измельчению. Г. Рабинович

Азотная промышленность

50859. **Влияние инертных газов на синтез аммиака. Атрощенко В. И., Гавря Н. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1741—1746

Исследования влияния CH_4 и Ar на синтез NH_3 проводили циркуляционным методом на укрупненной лабор. установке при давл. 300 *ат*, т-рах 475, 500, 525° и объемных скоростях 30 000, 45 000 и 60 000 *м*³/*м*³ катализатора в час. Установлено, что CH_4 и Ar оказывают практически одинаковое влияние. Приведены диаграммы, показывающие, что при всех исследованных т-рах и объемных скоростях уменьшение содержания NH_3 в конвертированном газе находится в линейной зависимости от увеличения содержания CH_4 в циркуляционной смеси (ЦС). Эта зависимость выражается ур-нием: $x = x_0 - ai$, где x и x_0 — содержания NH_3 (в %) в конвертированном газе при работе на ЦС, содержащей инертные газы, и на чистой ЦС соответственно; i — содержание инертных газов в ЦС (в %); a — коэф., значения которых приведены в таблице. Константы скорости р-ции при каждой т-ре, рассчитанные по кинетич. ур-нию Темкина и Пыжова, с изменением содержания CH_4 в ЦС остаются постоянными. Производительность катализатора снижается пропорционально увеличению содержания CH_4 в ЦС, причем это снижение увеличивается при увеличении объемной скорости. Библ. 15 назв. Г. Рабинович

50860. **Исследования в области восстановления катализатора синтеза аммиака. Сидоров И. П., Истомина К. Е.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 69—75

Лабораторные опыты по восстановлению катализатора, полученного методом кислородной плавки, содержащего 4,7% Al_2O_3 и 2,1% K_2O (с размером зерен 1,5—2,5 *мм*), проводили на установке, состоящей из 5 последовательно включенных колонок, через которые пропускали $N_2 + 3H_2$-смесь при различных давлениях и объемных скоростях W. Восстановленный катализатор (ВК) из каждой колонки испытывали отдельно при давл. 300 *ата*, $W = 15\,000$ и т-ре 500—375°. Установлено, что активность ВК уменьшается от 1-й к 5-й (по ходу газа) колонке; это объясняется тем, что в 1-й колонке катализатор восстанавливали сухим газом, а в последующих — влажным газом (при прохождении колонок газ постепенно обогащается парами H_2O, образующейся при восстановлении). Опыт по восстановлению катализатора при 100 *ата* и $W = 15\,000$ показал, что эта скорость достаточна для того, чтобы конц-ия паров H_2O в газе при восстановлении не влияла на формирование катализатора: активность ВК в разных колонках была одинакова. Определение уд. поверхности (по методу ВЕТ) и рентгеноструктурный анализ ряда ВК, пасси-

вированных по методу Темкина и Пыжова (Ж. физ. химии, 1946, 20, 151—152) после испытаний азотом, содержащим 0,1—0,2% O_2, показали, что несмотря на падение активности ВК от 1-й к 5-й колонке величина поверхности ВК и степень дисперсности кристаллов α-Fe не изменились; следовательно, изменение активности вызвано другими факторами: изменением неоднородности поверхности, пористости и т. д. Так как в заводских колонках синтеза восстановление катализатора при $W = 15\,000$ затруднительно, предложен и проверен в лабор. условиях метод восстановления и получения небольшими партиями высокоактивного ВК в спец. аппарате (вне колонн синтеза). Библ. 10 назв. Г. Рабинович

50861. **Проблема материала для установок синтеза [NH_3] под высоким давлением. Хальбих** (Otázka materiálu pro zařízení vysokotlakých synthes. Halbich R.), Chem. průmysl, 1958, 8, № 1, 17—22 (чешск.)

Обзор сведений по современному состоянию проблемы влияния H_2 и N_2 на разные сорта стали под высоким давлением. Библ. 5 назв. И. Елинек

50862 Д. **Исследование процесса поглощения окислов азота содовыми растворами в газлифтном аппарате. Старосельский Я. И.** Автореф. дис. канд. техн. н., Одесск. политехн. ин-т, Одесса, 1957

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

50863. **Производство минеральных солей за рубежом. Унанянц Т. П.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 774—781

Обзор. Библ. 33 назв. Н. Ширяева

50864. **Природные калийные соли. Вязовов В. В.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 700—706

Обзор. Состояние и перспективы переработки калийного сырья (сильвинитовых, карналлитовых, лангбейнитовых пород); произ-во сульфатных солей на основе использования сернистого ангидрида; организация произ-ва различных сортов соли из галитовых отходов. Библ. 22 назв. Н. Ширяева

50865. **Цезий — новый промышленный металл. Строд** (Cesium — a new industrial metal. Strod Arvid J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 6, 212—213 (англ.)

Обзор. Основные свойства металлич. Cs, нашедшего применение в электронике. Получение металлич. Cs из его солей (хлоридов, бромидов) и гидроокиси. Получение соединений Cs из минерала поллуцита, месторождения которого разрабатываются в США, на о. Эльба, в ю.-з. Африке. Хим. состав поллуцита (в %): SiO_2 43,51—48,27, Al_2O_3 15,97—17,05, Fe_2O_3 0—0,68, Na_2O 0,90—2,85, Cs_2O 29,2—36,76, CaO 0,9—0,68, H_2O 1,56—4,0. Стоимость получаемого Cs выше стоимости Pt. Указывается на широкое применение Cs в технике будущего. Г. Масленникова

50866. **Гидросульфатизация сульфидных концентратов и промпродуктов азотной кислотой и продуктами ее разложения. Паздников П. А., Волкова П. И.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 9, 69—73

Разработан способ гидросульфатизации Cu-Zn- и Zn-сульфидных концентратов и Pb-кеков. При обработке в водн. пульпе (Ж : Т = 3,6 : 1) 50—60%-ным р-ром $HNO_3 + HNO_2$ сульфиды Cu, Fe, Zn и Cd окисляются в сульфаты и в р-р переходит 98—100% этих металлов и до 89% S. За счет выделяющегося тепла р-р нагревается почти до кипения. При р-ции с сульфидами HNO_3 разлагается, окислы N отгоняются из р-ра, окисляются воздухом и поглощаются водой с образованием р-ра $HNO_3 + HNO_2$, который возвращают в цикл. Расход свежей HNO_3 практически $\leqslant 5\%$ от веса концентрата. Из испытанных моделей аппаратов наиболее пригодной оказалась колонка с полками, имеющими попеременно отверстия в середине и на периферии; пульпа движется самотеком навстречу поднимающейся смеси окислов N с воздухом. Пульпу после гидросульфатизации (Ж : Т от 15,5 : 1 до 28 : 1) фильтруют. Р-р сульфатов направляют на термич. обезвоживание и разложение сульфатов Fe и последующее извлечение Cu, Cd и Zn. Нерастворимый остаток, в котором конц-ия Pb, Au и Ag увеличивается в 5—8 раз, нагревают при 600° без доступа воздуха, причем отгоняется S (6,5% от содержания ее в концентрате). Затем после хлорирующего обжига с NaCl или KCl из огарка насыщ. р-ром NaCl выщелачивают $PbCl_2$ (выход Pb 96—99,8%). Г. Рабинович

50867. **Исследования по получению сырья из морской воды. Исследования отделения Mg^{2+} и Ca^{2+} и выпарка оборотным паром, проведенные на полупроизводственной установке. Танака, Нисида, Исидзака, Тавара, Тояма, Мацуда, Тэрада, Ивата, Обата, Ояма, Сато, Вада** (Tanaka Kenji, Nishida Hiromi, Ishizaka Seiichi, Tawara Koichi, Tohoyama Takeshi, Matsuda Hiroaki, Terada Matsuo, Iwata Shigeo, Obata Kenzaburo, Ohyama Keiji, Sato Kazuo, Wada Yoshiro), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1956, 51, № 12, 437—497 (японск.; рез. англ.)

Для исследования начальных стадий процесса получения Cl_2 и NaOH из морской воды (МВ) в Саката проведены (1953—1954 гг.) опыты на полупроизводственной установке мощностью 110 *м³* МВ в день. МВ фильтровали и подкисляли HCl (3 *мгмоля/л* МВ), после чего CO_2 отдували воздухом в десорбционных башнях, диам. 1 и высотой 3,5 *м*. Затем МВ смешивали со щел. р-ром, отбираемым из электролитич. ячеек последующих стадий процесса. Смешение вели в рециркуляционном реакторе. Эффективной коагуляции и росту кристаллов $Mg(OH)_2$ способствовало протекание р-ции на поверхности суспендированных частиц. При 25° pH автоматически поддерживали в пределах 11,4 ± 0,05; избыток щелочи в р-ре 3—4 *мгмолей/л*. Скорость осаждения частиц (диам. ~ 10—20 μ) составляла 80 *см/час*. Осадок $Mg(OH)_2$ отделяли в сгустителе, после чего р-р дополнительно фильтровали. Фильтрат, содержащий > 2 *мг/л* Mg, смешивали с р-ром Na_2CO_3, взятым в избытке против стехиометрически эквивалентного кол-ву Ca^{2+}. Непрерывно смешиваемые р-ры поступали в серию реакторов, где завершался процесс образования $CaCO_3$. Полнота превращения при комнатной т-ре ~97%. После отделения осадка $CaCO_3$ в осадителях осветленный р-р концентрировали до содержания NaCl ~190 *г/л*. Концентрирование рассола осуществляли в работавшем на оборотном паре трубчатом выпарном аппарате с поверхностью теплообмена 146 *м²*. К.п.д. компрессора составлял 90% при степени сжатия 1,6. При оптимальных условиях суммарный коэф. теплопередачи составлял 2500 *ккал/м²* час · град. Расход энергии на 1 *т* воды 40 *квт-ч*. Образование накипи незначительно. В крупномасштабном произ-ве с трехступенчатой выпаркой расход энергии может быть снижен до 20 *квт-ч* на 1 *т* воды. Л. Херсонская

50868. **Скорость реакции между десульфированной рапой и «молоком»-суспензией обожженного доломита. Уэхара, Сугияма, Со** (Uehara Minoru, Sugiyama Mikio, So Yoshihiko), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 1, 36—39 (японск.; рез. англ.)

При исследовании р-ции между десульфированной рапой и «молоком»-суспензией обожженного доломита, в результате которой получается $Mg(OH)_2$, необходимы данные о состоянии «молока», которые непосредственно получить невозможно. При рассмотрении механизма р-ции был сделан вывод о том, что процесс должен протекать на поверхности гашеных частиц доломита. В соответствии с этим скорость р-ции должна быть при 100%-ной эквивалентности пропорциональна конц-ии ионов Mg^{2+} в степени $^5/_3$. Эксперим. данные согласуются с этим предположением. Таким образом, состояние «молока» может быть определено как функция скорости р-ции.

Л. Херсонская

50869. **Технический прогресс в производстве карбида кальция.** **Кесс, Фогель** (Fortschritte auf dem Gebiet der Carbid-Fabrikation. Kaess Franz, Vogel Erwin), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 12, 759—760 (нем.; рез. англ., франц.)

На Южно-Германском цианамидном з-де установлена большая закрытая карбидная печь с вращающейся ванной. Электроды, снабженные передвижным устройством, при вращении находятся в непрерывном контакте с шихтой. Печь обслуживается тремя расположенными треугольником трансформаторами (cos φ 0,8—0,85). Расход энергии составляет 2940 *квт-ч* на 1 *т* 308-литражного карбида. Максим. производительность печи достигает 28 *т* технич. карбида в сутки. Печь может работать непрерывно или периодически. На 1 *т* карбида расходуется 550 *кг* кокса с размером частиц 3—40 *мм* с содержанием C 91—92% и 916 *кг* 96%-ной извести с размером частиц 3—80 *мм*. Отходящий газ, содержащий в 1 $м^3$ 180—250 *г* пыли, очищают от нее фильтрацией через неподвижный пористый фильтр и затем используется. Фильтр периодически освобождается от осевшей пыли. Библ. 11 назв.

Л. Херсонская

50870. **Двуокись титана.** **Вейдер, Люсселан** (Le dioxyde de titane. Weider Christian F., Lusseyran Pierre), Industrie (Belg.), 1957, **11**, № 10, 640—644 (франц.)

Обзор. История открытия основных титановых минералов. Произ-во TiO_2 на основе рутила и ильменита. (В настоящее время мировой выпуск TiO_2 оценивается в 700 тыс. *т*, ~ 70% от этого кол-ва производят США). Хим. и физ. свойства TiO_2, пигментная двуокись и ее свойства.

Л. Херсонская

50871. **Приготовление безводного треххлористого титана.** **Огава, Хисамацу, Кавамура** (Ogawa Yoshiki, Hisamatsu Yoshihiro, Kawamura Kazutaka), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, **73**, № 831, 565—568 (японск.; рез. англ.)

Разработаны методы получения $TiCl_3$ восстановлением $TiCl_4$. Поток H_2, насыщенного парами $TiCl_4$, пропускали через вертикальную печь в пространство между двумя концентрич. трубами. Наружная кварцевая труба снаружи обогревалась электрич. током; внутренняя медная изнутри охлаждалась циркулирующей водой. Газовая смесь реагировала на горячей поверхности, а образующийся $TiCl_3$ конденсировался на холодной. Максим. выход получен при 900°; $TiCl_3$ не содержал $TiCl_2$. Восстановление $TiCl_4$ металлич. Al проходило только в присутствии двойного по отношению к весу Al-порошка кол-ва $AlCl_3$. Р-ция проходила очень быстро, выход ~60%. Для выделения чистого $TiCl_3$ необходимо отделение его от $AlCl_3$ и непрореагировавшего Al. При использовании в качестве восстановителя Zn также необходима добавка $AlCl_3$, но в кол-ве половинном к весу Zn. Р-ция протекала медленнее, чем в случае Al. Восстановление Ti-губкой протекало лишь при т-ре > 600° в вакууме, продукт был загрязнен пирофорным $TiCl_2$. Библ. 12 назв.

Л. Херсонская

50872. **Термодинамика сульфатного способа получения хлористого водорода.** **Вильнянский Я. Е., Персиц З. Л.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 83—94

Вычислены теплоты $\Delta H_{298,2}$ и изобарные потенциалы $\Delta Z^0_{298,2}$ образования из элементов следующих соединений: $H_2SO_{4_{ж}}$; $NaHSO_{4\,т}$ и $Na_3HS_2O_{8\,т}$. Выведены ур-ния для определения ΔH и ΔZ^0 при различных т-рах для р-ций NaCl с H_2SO_4 с образованием HCl(газ) и Na_2SO_4 или $NaHSO_4$ или $Na_3HS_2O_8$. Точность этих ур-ний зависит главным образом от точности значений теплоемкостей, которая не во всех случаях удовлетворительна. Рассмотрено применение ур-ний к р-циям, протекающим в заводских условиях. Библ. 16 назв.

Г. Рабинович

50873. **Разделение никеля и кобальта.** **Карон** (Separation of nickel and cobalt. Caron M. H.), Ingenieur (Nederl.), 1957, **69**, № 36, M.19-M.32 (англ.)

Исследован процесс стадийной дистилляции (Д) Ni-Co-аммиачных р-ров. После выделения в ходе стадийной Д промежуточных Ni-Co-продуктов (П), из аммиачного карбонатного р-ра Ni и Co, содержащего небольшое кол-во S, могут быть получены осадки $Co(OH)_3$ с примесью определенного кол-ва Ni и, наконец, очень чистая $Co(OH)_3$. П с последней стадии осаждения Ni с относительно высоким соотношением Co : Ni можно использовать для обогащения исходного р-ра. Из промежуточных П с умеренным содержанием Co можно выделить чистый Ni-концентрат. Удаление осадка основного карбоната Ni после каждой стадии Д сокращает его контакт с Co^{3+} и снижает соосаждение соединения Co. Для выщелачивания образцов руды применяли р-ры $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$ с конц-ией NH_3 7% и CO_2 5%. Перед выделением Ni и Co из такого р-ра удаляли Cu цементацией на Ni-губке. Образующийся при этой обработке Co^{2+} соосаждался с Ni. Уменьшение соосаждения Co до содержания в осадке 3,6% Co (от Ni + Co) достигали аэрацией охлажденного до 20° р-ра с последующим насыщением его CO_2. При переработке «постаревших» р-ров, полученных в результате выщелачивания при 30° восстановленных образцов руды с повышенным содержанием S, наблюдали картину, отличную от наблюдаемой на свежеприготовленных р-рах. В частности, при кипячении последних изменяется окраска (из красной в зеленую). Из свежеприготовленных р-ров, полученных из тех же руд при т-ре выщелачивания ~ 20°, после насыщения их CO_2 получали оранжевые фильтраты в отличие от красных, получаемых в случае постаревших р-ров. При этом соответственно увеличивалось соосаждение Co от 20 до 30% (за счет повышенного содержания Co^{2+}, восстановленного сернистыми соединениями). Аэрация в течение 18 час. при 20° не меняла картины. Из оранжевого р-ра был выделен оранжевый П, устойчивый при нагревании до 155°; такой аммиакат сульфата Co^{3+} содержит 32,9% SO_4^{2-} и в противоположность красному аммиакату карбоната устойчив в процессе Д при атмосферном давлении. Кол-во этого П в свежеосажденном и постаревшем р-рах отвечало соответственно 51,6 и 49,6%, хотя в 1-м р-ре присутствовало значительно больше вредных соединений S. Показано, что в исходном р-ре сера находится в основном в виде тионатов и сульфаматов, а также других ненасыщ. соединений, которые преимущественно, окисляясь при аэрации горячего р-ра, препятствуют окислению Co^{2+} кислородом. На синтетич. р-рах изучено поведение сульфидов тиосульфатов и сульфаматов. Исключает вредное влияние соединений S и обеспечивает удовлетворительное разделение Ni и Co следующая схема. 1. Пря-

мая Д в присутствии Ni-губки с получением оливково-зеленого осадка и бесцветного свободного от Ni и Co фильтрата. 2. Смешанный Ni-Co-осадок растворяют, вводят избыток NH_3 и CO_2, р-р охлаждают до комнатной т-ры. После выдержки 18 час. и аэрации 2,5 час. Co^{2+} полностью переходит в Co^{3+}. После осаждения 85% Ni в ходе стадийной Д фильтрат кирпично-красного цвета. 3. Растворение осадка со 2-й стадии и насыщение CO_2 дает Ni-продукт, содержащий в 13 раз меньше Co, чем исходный р-р. Л. Херсонская

50874. Ионизированная вода, содержащая ионы металлов. Муракоси, Окава (Murakoshi K., Ohkawa J.), Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs. Japan, 1954, 74, № 4, 396—402 (японск.)

Описано получение нового продукта — истинных водн. р-ров различных металлов, названных автором «металлич. водой» (MB), путем электролиза дистил. (или обычной) воды с применением в качестве катода угля или Pt, в качестве анода — металла, который переходил в р-р. В катодном пространстве, отделенном от анодного полупроницаемой перегородкой, получался катодный р-р (КР), характеризующийся отсутствием ионов металла и наличием свободных ионов OH^-, которые с течением времени (1 сутки) исчезают. Получаемый в анодном пространстве анодный р-р (АР) содержит свободные ионы металла, из которого приготовлен анод. Наличие ионов металла и OH^- в АР и соответственно КР определялось хим. анализом и по величине электрич. зарядов ионов; результаты обоих определений совпадали. Были получены АР следующих металлов: Ag, Al, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Zn, Au, Pt, Sb с конц-иями от 0,0065 *г/л* для Bi до 0,17 *г/л* для Hg. АР всех металлов бесцветны, за исключением Cr, окрашенного в желтый цвет. pH всех АР равен 7. Устойчивость АР различных металлов колеблется от нескольких суток (Ca, Fe) до нескольких лет (Al, Bi, Cu, Mn, Au, Zn). Приведены результаты хим. действия и биологич. испытаний MB (содержащей Fe, Zn, Bi и Ca). Библ. 8 назв. А. Громогласов

50875 К. Лабораторные испытания при обработке минералов. Добреску, Джорджеску (Incercări de laborator pentru prepararea substanţelor minerale utile. Dobrescu Luigi, Georgescu Bujor. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 239 p., il.) (рум.)

50876 Д. Исследование кристаллизации хлористого калия из каинитовых щелоков. Муратова М. И. Автореф. дис. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1958

50877 С. Реактивы. Азотнокислое серебро (Odczynniki. Azotan srebra). Польск. стандарт, PN-55, C-80075

Стандарт на реактив $AgNO_3$. С. Яворовская

50878 П. Способ получения полифосфатов натрия. Каллис (Process for manufacture of sodium polyphosphates. Callis Clayton F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2749215, 5.06.56

Различные Na-фосфаты можно получить из NaCl и H_3PO_4 по измененному способу Сольвэ, применяемому в произ-ве соды. Процесс состоит из следующих ступеней: 1) карбонизация рассола — р-ция NaCl, NH_3 и CO_2 в водн. р-ре с получением осадка $NaHCO_3$ (который отфильтровывают) и р-ра NH_4Cl; 2) разложение $NaHCO_3$ фосфорной к-той с получением CO_2 и Na-фосфата, в котором соотношение $Na_2O:P_2O_5$ соответствует заданному составу продукта (напр., 2 моля Na_2HPO_4 и 1 моль NaH_2PO_4 при получении $Na_5P_3O_{10}$; 3) сушка и дегидратация Na-фосфата (при получении Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 — только сушка); 4) обжиг $CaCO_3$ для получения CO_2 и CaO; 5) гашение CaO; 6) дистилляция — регенерация NH_3 из NH_4Cl при действии $Ca(OH)_2$. Кроме вышеуказанных фосфатов, можно аналогично получить $Na_4P_2O_7$, $(NaPO_3)_n$ и др. Na_3PO_4 можно получить дополнительной р-цией Na_2HPO_4 с NaOH. Г. Рабинович

50879 П. Производство цианистого натрия. Инман, Лемк (Manufacture of sodium cyanide. Inman Byron N., Lemke Charles H.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2742344, 17.04.56

Для получения NaCN в р-р NaOH при т-ре $\leqslant 60°$ пропускают синтетич. HCN, загрязненный CO_2 и NH_3. Кол-ва используемых NaOH и HCN должны обеспечить получение 25—37,5%-ного р-ра NaCN с конц-ией свободного NaOH 0,2—0,5%. Для удаления присутствующих в р-ре карбонатов (3—3,6% Na_2CO_3) к нему добавляют рассчитанное кол-во 10—14%-ного р-ра $Ca(CN)_2$. Практически кол-во р-ра $Ca(CN)_2$ может составлять 95—105% от его рассчитанного кол-ва, при этом обеспечивается снижение конц-ии Na_2CO_3 до величины $< 0{,}2\%$ и сохранение в р-ре $< 0{,}2\%$ свободного NaOH. Осадок $CaCO_3$ отфильтровывают и из р-ра выделяют чистый бесцветный NaCN. Р-р $Ca(CN)_2$ готовят из HCN и суспензии $Ca(OH)_2$ при 45—50°. Приведена ф-ла для расчета добавки $Ca(CN)_2$. Л. Херсонская

50880 П. Способ получения основного сульфата меди (Procédé de fabrication de sulfate basique de cuivre) [La Gauloise (Soc. de l'Industrie Chimique) (Soc. An.)]. Франц. пат. 1124612, 15.10.56

К р-ру, содержащему 30—100 (50—60) *г/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, при перемешивании и т-ре $< 65—70°$ ($< 35—40$) добавляют р-р 15—20 *г/л* NH_3 в течение 1—4 час. до достижения соотношения 8,8—9 *г* NH_3 на 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (pH в конце р-ции 7—8). Полученный осадок $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ отфильтровывают, промывают и сушат при т-ре $< 150°$ (100—110). Выход по Cu $\sim 100\%$; маточный р-р не содержит Cu. Продукт нерастворим в воде; его гранулометрич. состав (зависит от продолжительности р-ции и разбавления р-ров): $< 5\ \mu$ 80%, 5—8 μ 18%, $> 8\ \mu$ 2%. NH_3 можно применять также в виде газообразного, жидкого и смеси с воздухом и т. д. Г. Рабинович

50881 П. Способ извлечения золота из цианидных растворов. Берсталл, Форрест, Кембер, Уэлс (Method of recovering gold from cyanide solutions. Burstall Francis Hereward, Forrest Phyllis Joan, Kember Norman Frank, Wells Ronald Alfred) [The National Research Development Corp.]. Пат. США 2753258, 3.07.56

Цианидный р-р Au, содержащий примеси других металлов, в частности Cu и (или) Fe, контактируют с сильноосновной искусств. анионитной смолой (С), (напр., «Амберлит IRA-400»). Au в виде ауроцианида адсорбируется на С вместе с примесями. Десорбцию (Д) большей части Cu и (или) Fe осуществляют 1—2 *M* водн. цианидом щел. металла (I), после чего десорбируют Au и Ag, если последнее присутствовало в исходном р-ре. Д Au ведут органич. р-рителем, содержащим незначительное кол-во неорганич. к-ты. Предпочтительно применение ацетона, содержащего 5 об.% HCl (уд. в. 1,1) и 5 об.% H_2O. Применение этого элюента обеспечивает 99,5—100%-ное извлечение Au. Возможно также применение других элюентов [этилацетат + 10 об.% HNO_3 (уд. в. 1,5) + 5 об.% H_2O; спирт + 10 об.% HCl (уд. в. 1,1) и т. п.] с несколько меньшим извлечением Au — 90%. Если в исходном р-ре, помимо Au, Fe и (или) Cu, присутствуют Ni и Zn, вначале извлекают большую часть Ni и Zn, десорбируя их водн. р-ром неорганич. к-ты, в частности 0,2 M HCl. Оставшуюся часть Ni и Zn извлекают р-ром I при Д Cu и Fe. Если конц-ия Cu

в р-ре существенно превышает содержание Au, в первую очередь Д должны производить 2 *M* р-ром I. Если на C адсорбируется Co, его Д проводят 2 *M* водн. р-ром KCNS (после Д Au). При низких конц-иях Au в р-ре циклы адсорбции и Д (только примесей) повторяются несколько раз. Au при этом накапливается на C; Д Au проводят по мере его накопления.

Л. Херсонская

50882 П. **Способ получения нитрита аммония и гидроксиламиндисульфоната аммония.** Д ж о р и с, С у н т (Process for making ammonium nitrite and ammonium hydroxylamine disulfonate. J o r i s G e o r g e G., S w e e t A l v i n J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2772145, 27.11.56

Нитрозные газы, напр. полученные при сжигании NH_3 (8—9%) (12 молей) с воздухом и быстро охлажд. до 100° для поддержания отношения $NO : NO_2 > 10 : 1$ (98 : 2), поступают в абсорбер с насадкой, орошаемой водн. р-ром Na_2SO_3, циркулирующим в соотношении жидкость : газ > 0,06 (0,1—0,6); при этом поддерживают щел. р-цию р-ра (pH ≈ 9) добавлением Na_2SO_3, т-ру в пределах от т-ры замерзания до 45°, предпочтительно 1—35° (6°), и общую конц-ию образующихся NH_4NO_2 и $HON(SO_3NH_4)_2$ (I) ⩽20 вес.%, предпочтительно ~ 12% (3,12 *г* на 1000 *г* р-ра). Далее часть р-ра при непрерывном процессе или весь р-р при периодич. процессе (напр., содержащий 4,7 моля NH_4NO_2, 3,7 моля I и < 2% NH_4NO_3 при pH 9,3) подают в «окончательный» реактор, снабженный мешалкой и охлаждающей рубашкой, где к р-ру при т-ре от 5 до 0° добавляют NH_4HSO_3 или SO_2 для завершения конверсии NH_4NO_2 в I (напр., сначала SO_2 до pH 5, затем р-р NH_4HSO_3, SO_2 и NH_3 до pH 3,3). При нагревании полученного р-ра I в «гидролизном» реакторе в течение 2 час. при 100° получается р-р гидроксиламиносульфата $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ (3,38 моля). Г. Р.

50883 П. **Способ получения чистого диамминкуприкарбоната.** Э й б р а м с о н (Method of making substantially pure cupric diammino carbonate. A b r a m s o n H e l m e r A.) [Calumet & Hecla, Inc.]. Пат. США 2730429, 10.01.56

Материал, содержащий металлич. Cu, выщелачивают водн. р-ром, содержащим 280—425 (300—370) *г/л* $(NH_4)_2CO_3$ (при мол. отношении $NH_3 : CO_2 \geqslant 2 : 1$) и Cu^{2+}-ионы при начальной конц-ии 70—160 *г/л* (70—120 при периодич. и 120—160 при непрерывном процессе) общей Cu; получают насыщ. р-р диамминкуприкупрокарбоната, который окисляют воздухом или другим O_2-содержащим газом в $[Cu(NH_3)_2]CO_3$ (I), причем I кристаллизуется; кристаллы отделяют от р-ра и сушат при 50—70°. Маточный р-р после добавления NH_3 и CO_2 возвращают в цикл. П р и м е р. Cu-проволоку обрабатывали в вертикальной трубе 2300 *мл* р-ра, содержащего 370 *г/л* $(NH_4)_2CO_3$ и 90 *г/л* Cu^{2+}-ионов, циркулировавшего со скоростью 480 *мл/мин* в течение 10,3 час., причем через р-р с перерывами пропускали воздух для окисления образующихся Cu^{+}-ионов в Cu^{2+}-ионы; в последние 2,3 часа выкристаллизовался I. Пульпу аэрировали 4 часа в открытом сосуде, затем отфильтровывали кристаллы I, высушили их и измельчили; выход I 424 *г*. 2070 *мл* маточного р-ра содержали 94,2 *г/л* Cu^{2+}-ионов и 5,8 *г/л* Cu^{+}-ионов.

Г. Рабинович

50884 П. **Обработка смесей металлов [кальция и натрия].** Х о к с, К р о н (Process of treating metal mixtures. H a w k e s A r t h u r S., K r o h n I v a r T.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2759896, 21.08.56

Для выделения щел.-зем. металла, напр. Ca, из смеси щел. и щел.-зем. металла, в частности из смеси Na (~ 70%) и Ca (15—30%), являющейся отходом электролитич. произ-ва Na, эту смесь диспергируют в органич. инертной по отношению к обоим компонентам жидкости при т-ре, превышающей т-ру плавления Na, но не достигающей т-ры интенсивного испарения этой жидкости. Энергичное перемешивание (мешалка с 2000—15 000 об/мин) способствует получению устойчивой суспензии Na, шарообразные частицы которого имеют диам. 1—30 μ. Такую суспензию, содержащую отдельные кристаллы Ca, используют непосредственно, либо подвергают разделению с помощью фильтрации, центрифугирования или других физ. методов. В качестве инертной среды рекомендуют применять тяжелые алкилаты, *н*-октан, *н*-нонан, кумол или другие соединения типа керосина, толуола, этиленгликоля, дифенила, мезитилена, диметилового эфира, антрацена с уд. весом, большим или равным уд. весу Na, но меньшим уд. веса Ca. Для облегчения диспергирования применяют в кол-ве < 1 вес.% поверхностноактивные агенты (жирные к-ты с длинной цепью, высокомолекулярные спирты и эфиры).

Л. Херсонская

50885 П. **Очистка карбоната кальция в расплаве карбонатов и гидроокисей щелочных металлов.** К а н н и н г е м, Ф и н н (Purification of calcium carbonate in molten bath of alkali metal carbonates and hydroxides. C u n n i n g h a m G e o r g e L., F i n n J o h n M., J r) [The Sinclair Manufacturing Co., H. M. Sinclair, Jr]. Пат. США 2762686, 11.09.56

Загрязненный карбонат Ca (I), напр., природный известняк, вводится в расплав (P) карбоната или смеси карбонатов, или гидроокиси, или смеси гидроокисей щел. металла. В частности, к P, содержащему равные весовые кол-ва Na_2CO_3 и K_2CO_3, добавляют не измельченный I в кол-ве 50% от суммарного веса карбоната щел. металла. P выдерживается при 750° в течение 15 мин.; I при этом растворяется в P, а примеси оседают на дно. Растворение проводится без перемешивания. Рекомендуют также ванну, состоящую из равных весовых кол-в KOH и NaOH. Растворение I в этой смеси производят при 625°. P декантируется в холодную воду, кол-во которой обеспечивает растворение карбонатов или гидроокисей щел. металлов и исключает возможность растворения заметных кол-в I. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой и высушивают. Извлечение 95—98%. Получаемый тонкодисперсный продукт отличается высокой чистотой и может быть использован в качестве пигмента. Из фильтрата и промывных вод после упарки извлекаются карбонаты или гидроокиси щел. металла и часть растворившегося I. Этот материал возвращают в цикл. В непрерывном варианте процесса дробленый природный материал, перемешанный с безводн. карбонатом щел. металла, подают в печь, где эту смесь плавят.

Л. Херсонская

50886 П. **Экстрагирование индия.** Т а н а к а Т а д а е с и, М а ц у и К и ё а к и, Т а к а с и К е й д з о [Сакай кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2652, 11.04.56

Соединения, содержащие In, обрабатывают при комнатной т-ре (или при несколько повышенной т-ре) соответствующим кол-вом 3%-ного р-ра щел. металла, $(NH_4)_2S$, сульфогидрата или р-ра полисульфидов, и экстрагируют из них In в виде солей In с незначительным содержанием в них примесей. П р и м е р. На 100 *г* пыли металлургич. печей (состав в %: Zn 12,2, Pb 31,9, Sn 5,72, As 2,75, Sb 3,00, Cu 1,04, In 0,43) добавляют 2,0 *л* 5%-ного р-ра Na_2S. Р-р подогревают в течение 30 мин. при 80° и проводят экстракцию, все время тщательно перемешивая р-р. После экстракции р-р фильтруют, отделяют нерастворившийся шлам, промывают его 5%-ным р-ром Na_2S и получают 2,2 *л* р-ра (экстракт и промывная вода вместе), содержащего 0,41 *г* In или 95% от его исходного содержания. К этому р-ру добавляют, все время тщательно переме-

шивая, H_2SO_4 и доводят pH р-ра до 4,3. Затем фильтруют выпавший из р-ра сульфидный остаток. Этот осадок обрабатывают 200 *мл* 1%-ной HCl, вновь фильтруют, промывают оставшийся после фильтрации осадок, сливают вместе фильтрат и промывную воду и в течение 10 мин. кипятят, после чего охлаждают и, тщательно перемешивая, добавляют небольшими кол-вами 5%-ный р-р NaOH, доводя pH р-ра до 2. В этот момент из р-ра выпадает в небольшом кол-ве гидроокись Sn, которую отфильтровывают от р-ра. В последнем остается соль In в кол-ве 0,37 *г* или 86% от первоначального содержания и следы тяжелых металлов. В. Зломанов

50887 П. Способ подготовки исходного [содержащего титан] материала для хлорирования. Андерсон, Роу (Method for preparing chlorination feed material. Anderson William W., Rowe Lancelot W.) [National Lead Co.] Пат. США 2770529, 13.11.56

Fe-Ti-руду (ильменит, титано-магнетит) с помолом —20 меш смешивают с С-содержащим восстанавливающим агентом такого же помола и 15—50%-ной H_2SO_4. Кол-во восстанавливающего агента (металлургич. или нефтяного кокса) составляет по отношению к TiO_2 руды $\geqslant$ 20% (20—35%). H_2SO_4 применяют в 25—100%-ном избытке против кол-ва, теоретически необходимого для растворения Fe, Ca, Mg и других примесей, присутствующих в руде. Полученную пульпу выдерживают в автоклаве при давл. 7—140 (35—140) *кг/см²* и т-ре 150—350° в течение 15—60 мин. При этом примеси растворяются, а частицы TiO_2 осаждаются на частицах кокса, образуя практически нерастворимую и свободную от Fe смесь гидратированной окиси титана и углерода. Такой осадок отфильтровывают, сушат и непосредственно направляют на хлорирование. Извлечение примесей повышается с понижением размера частиц молотой руды и кокса. Пример. 1000 ч. ильменитового песка (—200 меш), содержащего (в %): TiO_2 59,5, FeO 9,5 и Fe_2O_3 25,2, смешивают с 1100 ч. 50%-ной H_2SO_4 и 210 ч. С. Смесь нагревают при давл. 35 *кг/см²* в течение 30 мин. После фильтрации и промывки осадок содержит (в %): TiO_2 69,1; Fe 1,2; CaO 0,1 и MgO 0,01. Извлечение Fe 96,2%, потери Ti 2%. Л. Херсонская

50888 П. Получение брома из морской воды или рапы. Мацусима [Кёва кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1121, 17.02.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 9, 6962 (англ.)]

В непрерывном процессе морскую воду, содержащую 0,061 *г/л* Br, обрабатывают H_2SO_4 до pH 2,5, вдувают в нее Cl_2 в кол-ве в 1,3 раза более теоретически необходимого для выделения свободного Br_2 и смешивают ее с 10 объемами воздуха. Полученный аэрозоль подают в резервуар-сепаратор, откуда снизу спускают отработанную воду, содержащую 0,006 *г/л* Br. Выходящий сверху из сепаратора воздух смешивают с 10%-ным р-ром NaOH (взятым в кол-ве 1/30 от объема морской воды). Полученный аэрозоль подают во 2-й резервуар-сепаратор, откуда воздух выбрасывают в атмосферу, а р-р NaOH возвращают в цикл. Из 10 *т* морской воды извлекают р-ром NaOH 5,3 *кг* Br. После поглощения Br полученная из NaOH смесь солей имела состав (в %): $NaBrO_3$ 19,2, NaBr 77,2 и NaOH 1,6%. Г. Рабинович

50889 П. Метод ускорения конечной стадии процесса прямого восстановления окисла железа до металла. Кулман, Грехэм (Process of accelerating the final portion of the direct reduction of iron oxide to metallic iron. Coolman Ford L., Graham Marion Ernest) [Republic Steel Corp.] Пат. США 2744005, 1.05.56

В начальной стадии процесса материал, содержащий любой из окислов Fe, измельчают до 8—100 меш и восстанавливают каким-либо газообразным восстановителем (CO, H_2, CH_4, NH_3) при т-ре $\leqslant$900°. При этом удаляется $\geqslant$ 80% кислорода, ранее связанного с Fe. Конечная стадия процесса — довосстановление полученного материала с помощью H_2 — значительно ускоряется и проходит более полно в присутствии HCl (газ). HCl, помимо каталитич. ускорения процесса восстановления, снижает тормозящее влияние находящихся в газовой фазе паров H_2O. Оптимальное содержание HCl составляет 1 ÷ 8,3% от суммарного объема H_2 и HCl. Для проведения этой стадии процесса рекомендуют т-ры 600 ÷ 900°. Аппаратурное оформление должно обеспечивать хороший контакт восстанавливаемого материала с восстановителем, в частности целесообразен псевдоожиженный слой. Л. Херсонская

50890 П. Восстановление аммиаката кобальта. Рой (Method of reducing cobaltic ammine salt. Roy Tuhin Kumar) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2749235, 5.06.56

Исходный сульфат гексаммиаката Co нагревают и выдерживают при 135—510° (232—315) до завершения р-ции: $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O \rightarrow CoSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 10NH_3 + H_2O + {}^1/_2O_2$. Полученный продукт смешивают с недостаточным для его полного растворения кол-вом воды. В суспензию вводят NH_3 из расчета 2—6 молей NH_4OH на 1 моль Co, устанавливая pH $> 2 (> 6)$. Затем суспензию нагревают до т-ры $> 150°$ (175—250) и обрабатывают восстанавливающим газом, напр. H_2, при его избыточном давл. $> 3{,}5$ *ат*; получают порошок Co 99%-ной чистоты. Л. Херсонская

50891 П. Способ получения кобальта в виде тонкого порошка. Шауфельбергер, Робертс (Process of producing cobalt in fine powder form. Schaufelberger Felix A., Roberts Edward S.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2744003, 1.05.56

Для получения металлич. Co в виде тонкого однородного порошка высокой ($\sim$99,7% Co) чистоты водн. суспензию $CoCO_3$, содержащую $\leqslant$50% (25—40), напр. 30% твердой соли, обрабатывают под давлением и при повышенной т-ре восстанавливающим газом (CO или H_2), свободным от соединений S. Р-цию проводят при 38—260° (110°). Общее давление в зоне р-ции $\leqslant$ 70 *ати*; парц. давление восстанавливающего газа составляет $\geqslant$7 *ати* (21—42). Процесс протекает при перемешивании суспензии и заканчивается после восстановления большей части $CoCO_3$. При парц. давлении H_2, равном 35 *ати*, р-ция продолжается 90 мин. Восстанавливающий газ рекомендуется вводить (в суспензию или над ней) после удаления CO_2, образующегося вследствие термич. диссоциации $CoCO_3$. Прореагировавшую смесь охлаждают, порошок Co отфильтровывают и сушат. Л. Херсонская

См. также: Автоматизация произ-ва калийных солей 50673

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

50892. Третий Международный конгресс по удобрениям. Гейдельберг, 9—12 сентября 1957 г. Авдонин Н. С., Междунар. с.-х. ж., 1957, № 4, 109—118

50893. Испытание гранулированных удобрений на истирание и дробление. Гаррет, Ли (Abrasion and shatter tests for granular fertilizers. Garrett Donald E., Lee Chen Y.), Commerc. Fertilizer, 1956, 93, № 5, 28—30 (англ.)

Дан критич. обзор различных методов испытаний материалов на истирание и дробление. Приведены результаты сравнительных испытаний гранулированных простого и двойного суперфосфатов, KCl и сме-

шанных удобрений по методам: 1) ударному (Miller P., Saeman W. C., Industr. Engng Chem., 1948, 40, 159), согласно которому в горизонтальную трубу, соединенную с компрессором, подающим воздух под максим. давл. 7 *ати*, через воронку загружается испытуемое удобрение; последнее по выходе из трубы ударяется о стальную плиту, расположенную на некотором расстоянии от отверстия трубы; 2) ситовому, согласно которому 250 *г* материала помещаются на сито (размером 200 × 200 *мм* с отверстиями 1,63 *мм*) вместе с 500 стальными шарами диам. 4,8 *мм*; при помощи вибраторов смесь сотрясается 60 мин.; затем в обоих методах производится ситовый анализ удобрения. Наиболее простым и дающим лучше совпадающие результаты оказался 2-й метод. Библ. 5 назв.

Е. Бруцкус

50894. **Пути снижения потерь продукта в процессе упаривания растворов аммиачной селитры. Кильман Я. И., Клевке В. А.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 213—218

Опыты по упариванию р-ров NH_4NO_3 конц-ией ~ 70% при вакууме 510—530 *мм* рт. ст. в аппаратах, снабженных центробежными сепараторами (С) различных типов, показали, что потери NH_4NO_3 (нормально ~1,17 *кг/т* продукта) с водой барометрич. конденсаторов при понижении конц-ии р-ра значительно возрастают вследствие увеличения линейной скорости паров и увеличения уноса брызг плава NH_4NO_3. При резком изменении вакуума (до 300 *мм* рт. ст.) или значительном колебании его в отдельных случаях единовременные потери достигают 3 *т*. Устройство дополнительного цилиндра внутри С лишь увеличило сопротивление и уменьшило производительность аппарата. Уменьшение потерь NH_4NO_3 может быть достигнуто увеличением диаметра трубопроводов сокового пара и установкой дополнительного С. Приведена схема общего С для нескольких аппаратов после внесения ряда изменений на основе опыта работы первоначальной конструкции.

Г. Рабинович

50895. **Выделение примесей из растворов аммиачной селитры. Сообщение 2-е. Кильман Я. И.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 219—223

Приведены результаты лабор. опытов по очистке р-ров NH_4NO_3, полученных конверсией р-ров смеси нитратов с помощью $(NH_4)_2CO_3$ (I). 1. При отстаивании р-ра, содержащего избыток I (16 *г/л*, считая на NH_3), через 22 часа выделяется 92% примесей, а через 45 час.— 96% (осаждается двойная соль $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$). 2. Р-р, предварительно упаренный до конц-ии 50—60% NH_4NO_3, обрабатывают вторично I (избыток 30 *г/л* NH_3); после непродолжительного отстаивания выделяется ~ 93% примесей. Более целесообразен 1-й способ, так как при 2-м усложняется технологич. схема. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 61073.

Г. Рабинович

50896. **О непрерывном процессе конверсии нитратных растворов углекислым аммонием. Кильман Я. И.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 173—177

Разработан в лабор. условиях непрерывный процесс получения NH_4NO_3 конверсией 30%-ных р-ров нитратов Mg и Ca с помощью 26—28%-ного р-ра NH_4-карбоната при соотношении $CO_2 : NH_3 = 1,29 \div 1,32$. Установлены следующие оптимальные условия: процесс проводят последовательно в 2 реакторах; перемешивание производят только в 1-м реакторе при числе оборотов мешалки ⩽100 в 1 мин. (отсутствие перемешивания во 2-м реакторе влияет благоприятно на формирование кристаллов $MgCO_3$ и $CaCO_3$). Переток суспензии из 1-го реактора во 2-й осуществляется через патрубок, находящийся в радиусе действия мешалки. При конверсии поддерживается постоянная т-ра с помощью терморегулятора. Время пребывания суспензии в обоих реакторах ⩾ 50 мин. Фильтрование улучшается при увеличении избытка $(NH_4)_2CO_3$ в суспензии; это объясняется образованием двойной соли $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$, влияющей благоприятно на структуру осадка.

Г. Рабинович

50897. **Получение в опытно-промышленном масштабе гранулированной известково-аммиачной селитры. Миниович М. А.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 178—193

Опыты проводили на установке, состоявшей из аппарата для выпаривания 84—86%-ного р-ра NH_4NO_3 до конц-ии 94—96%, пневматич. транспорта мела со склада, шнека для смешения плава NH_4NO_3 с мелом, буферного бака и грануляционной башни диам. 16 *м*, высотой 37,5 *м*, с нижней частью, переходящей в конич. бункер. Плав NH_4NO_3 содержал добавку продукта азотнокислотного разложения апатита — 0,5—0,8% P_2O_5 и ⩽ 2,5% $Ca(NO_3)_2$. Для гранулирования применяли 3 типа конич. грануляторов (Г) одинаковой формы и размера, отличавшихся числом, диаметром и распределением отверстий по высоте Г и толщиной стенки корпуса; (оптимальным оказался диаметр отверстий 2,5—3,0 *мм*). Известково-аммиачный сплав хорошей консистенции получали при конц-ии плава NH_4NO_3 94—96%, содержании $CaCO_3$ в сплаве 13—35% и т-ре 120—125°. Потери аммиачного N при сплавлении в среднем составляли 2% (от общего N). Благодаря наличию $Ca(NO_3)_2$ продукт обладал хорошими физ. свойствами. Опыт работы показал, что пневматич. транспорт мела нецелесообразен — мел оседает на стенках трубопроводов. Известково-аммиачный сплав следует приготовлять внизу и подавать в верх башни центробежными насосами. Смесительный шнек должен быть герметичным и выделяющийся при сплавлении NH_3 следует отсасывать в абсорбер. Для разрушения пены и комков сплава следует установить буферную мешалку. При нагрузке до 200 *т/сутки* налипания в конич. части башни не происходили; при нагрузке 500—600 *т/сутки* следует применять гребок. Спец. обработка гранул (дробление, рассев, припудривание) не нужна при условии содержания 2—3% $Ca(NO_3)_2$ в сплаве и загрузке охлажденных гранул непосредственно в битумированные мешки (без хранения навалом).

Г. Рабинович

50898. **Использование промывных вод и основного фильтрата для приготовления углекислого аммония. Кильман Я. И., Кузь Н. П., Ветров Н. Е., Алексеева М. Н.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 164—172

При промывке карбонатного шлама, полученного при конверсии нитратов в NH_4NO_3 с помощью $(NH_4)_2CO_3$, промывные воды (ПВ) содержат в среднем: $(NH_4)_2CO_3$ 4,4 *г/л* (считая на NH_3), NH_4NO_3 10,2%, $MgO + CaO$ 2,44 *г/л*. При использовании ПВ для приготовления р-ра $(NH_4)_2CO_3$ насадка карбонизатора и скруббера забивалась осадком $MgCO_3$, $CaCO_3$ и др. Лабор. и заводские опыты показали, что ПВ могут быть использованы для приготовления р-ра $(NH_4)_2CO_3$ после предварительной очистки — 20-часового отстаивания; при содержании избытка $(NH_4)_2CO_3$ (до 25 *г/л*) в ПВ степень очистки достигала 96—98,5%. Применение ПВ и части основного фильтрата позволяет повысить конц-ию р-ра NH_4NO_3 на ~3% и понизить расход пара на 16,5%. Осадок в отстойниках содержал (в %): $MgCO_3$ ~ 35, $CaCO_3$ 3, $NH_4NO_3 + (NH_4)_2CO_3$ 62. Использование N, содержащегося в осадке, возможно путем обработки последнего HNO_3-к-той и введения полученного р-ра в цикл вместе с исходными р-рами нитратов.

Г. Рабинович

50899. Грануляция аммиачной селитры. Мещеряков Н. В., Артемьева Н. Н., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 194—212

Результаты обследования работы грануляционных башен (Б) Кемеровского азотнотукового з-да и Лисичанского хим. комбината в зимних и летних условиях, а также испытания центробежных конич. грануляторов (Г) различных типов показали: 1) распределение потока гранул по сечению Б зависит главным образом от скорости вращения Г и почти не зависит от угла наклона образующей конуса и от расположения отверстий по поверхности Г; 2) при работе Г затруднительно улучшить распределение нагрузки по сечению Б и, следовательно, нельзя понизить значительно т-ру гранул на выходе из Б. Эту т-ру можно понизить при получении более мелких гранул и увеличении подачи воздуха, причем увеличивается унос пыли NH_4NO_3 с 1,19 до 1,43 *кг/т*. Размер гранул уменьшается при увеличении скорости вращения Г и уменьшении размера отверстий. Гранулометрич. состав неравномерен и его можно улучшить только незначительно. Производительность Б можно незначительно увеличить при получении более мелких гранул (0,5—2 *мм*) и подаче воздуха в кол-ве 8000—10 000 *м³/час* на 1 *т* NH_4NO_3. Оптимальные условия работы: конц-ия плава 98,3—98,5%, т-ра перед Г $\geqslant$ 160°; число оборотов 1 мин. Г 450, размер отверстий $\leqslant$ 1,9 *мм*. Г. Рабинович

50900. Свойства китайской фосфоритной муки и ее эффективность на красноземе. Цзян Бэ-фань, Се Цзянь-чан, Ху Цзу-гуан, Лу Жу-кунь, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 18, 569—570 (кит.)

См. также: Измерение расхода пульпы фосфорной к-ты в произ-ве суперфосфата 50656. Автоматическое регулирование произ-ва суперфосфата по консистенции фосфатного шлама 50672

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

50901. Носители катализаторов. Сато, Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest, 1957, 25, № 3, 100—110 (японск.)

Обзор. Библ. 59 назв.

50902 П. Техническое получение жидкого катализатора из хлористого алюминия и алкилбензола. Ясунага, Такаги [Фудзи сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 4520, 30.06.55

Безводный $AlCl_3$ обрабатывают парами кипящего алкилбензола. При нагревании 100 *г* безводн. $AlCl_3$ парами 300 *г* кипящего ксилола при 135—140° длительность обработки 20 мин., а кол-во непрореагировавшего $AlCl_3$ 1,5%. При нагревании 100 *г* безводн. $AlCl_3$ с 250 *г* жидкого ксилола: при 120—130° длительность обработки 2 часа, а кол-во непрореагировавшего $AlCl_3$ 16%; а при 135—145° под давлением длительность обработки 2 часа, непрореагировавшего $AlCl_3$ 11%. Приведены схема и описание технологич. процесса. С. Петрова

50903 П. Получение окиси алюминия путем сжигания. Кимберлин (Preparation of alumina by burning. Kimberlin Charles N., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2754176, 10.07.56

Для получения очень тонкого (диам. частиц 500—1000 A) однородного порошка Al_2O_3 высокой чистоты испаряют при 150—320° алкоголят Al (I) и током горючего газа-разбавителя, в частности H_2, из испарительной зоны (ИЗ) его подают в зону сжигания. В процессе горения H_2 I окисляется O_2 воздуха, образуя плотный белый дым Al_2O_3. Частички Al_2O_3 осаждаются на охлаждаемой поверхности, с которой их затем удаляют. Выделение продукта р-ции можно осуществлять другим путем: центрифугированием, скрубберированием, электростатич. осаждением. В качестве алкоголята могут быть использованы этилат, изобутилат и, предпочтительно, изопропилат Al (в последнем случае т-ра в ИЗ 180°). Конц-ия I в газовой смеси, выходящей из ИЗ, 0,5—5 молярная. С уменьшением конц-ии I в газе-разбавителе снижается размер частичек получаемой Al_2O_3 (β-модификация). В другом варианте пары I или смесь их с газом-разбавителем контактируют при 100—260° с водяным паром. Образующийся α-моногидрат, если необходимо, прокаливают до α-модификации безводн. Al_2O_3. Разбавителем в этом случае может быть любой инертный газ. Полученный порошок Al_2O_3 можно применять как наполнитель, полировальный агент, носитель для люминофоров и для экранов телевизионных трубок. Л. Херсонская

50904 П. Способ приготовления геля кремнекислоты, пригодного в качестве матирующего средства для лаков и т. п. Янг (Verfahren zur Herstellung eines als Mattierungsmittel für Lacke od. dgl. geeigneten Kieselsäuregels. Young Luther Oman) [W. R. Grace & Co.]. Пат. ФРГ 957755, 7.02.57

Для приготовления геля SiO_2, пригодного в качестве матирующего средства для лаков и т. п., гидрогель SiO_2 промывают водн. р-ром NH_3; отмытый гель обрабатывают растворимым соединением F [NaF, KF, $(NH_4)_2SiF_6$, $ZnSiF_6$, $MgSiF_6$, HF или H_2SiF_6] в таком кол-ве, чтобы гель содержал 0,5—1,6% F в расчете на сухое в-во. Напр., промытый гель обрабатывается в течение 2—4 час. 2,5—5%-ным р-ром $MgSiF_6$. В. Шацкий

50905 П. Способ приготовления тонкодисперсной кремнекислоты, предназначенной в качестве активного наполнителя для эластомеров всех родов, особенно для каучука. Альбрехт (Verfahren zur Herstellung feinteiliger Kieselsäure, die als aktiver Füllstoff für Elastomere aller Art, insbesondere Kautschuk, geeignet ist. Albrecht Werner H.) [Chemische Fabrik Hoesch K. G.]. Пат. ФРГ № 957754, 7.02.57

Разб. р-р силиката щел. металла, обработанный солями щел. металлов или р-рами этих солей или р-рами щелочей, разлагают при повышенных т-рах и под давл. 2—300 (лучше 10—100) *ати* посредством пропускания CO_2 (дымовой газ). Полученный осадок промывают водой до тех пор, пока промывные воды не станут иметь значения pH 7—11. Затем осадок сушат обычным образом при т-ре 80—120°. Осаждение кремнекислоты можно вести в присутствии диспергаторов, смягчителей, ускорителей и т. п. Готовый продукт подвергают термич. обработке при т-рах 200—1000° (лучше 400—500°). В. Шацкий

50906 П. Способ получения гидрозолей кремнезема (Manufacture of silica hydrosols) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727033, 30.03.55

Патентуется способ, отличающийся от описанного в основном патенте (РЖХим, 1958, 29462) некоторыми деталями процесса и технологич. схемы. Г. Рабинович

50907 П. Получение формованного активированного угля. Ремпель (Herstellung geformter Aktivkohle. Rempel Nikolaus) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 767934, 10.03.55; 767977, 28.04.55

Углеродсодержащее в-во (торф) смешивают с р-ром сульфида (K_2S) до образования пасты, которую прессуют в таблетки, сушат, прокаливают (700—1000°) без доступа воздуха. Прокаленный таблетированный уголь медленно охлаждают при одновременной осторожной обработке его в-вами (р-р NaOH или вода), переводящими в растворимые соединения примеси, содержав-

шиеся в угле. Затем уголь промывают в щелочи, к-те (HCl) и воде, сушат и обрабатывают H_2O-паром при 500—550° в отсутствие кислорода воздуха. Вместо водяного пара для обработки угля могут быть использованы пары C_2H_5OH, CO_2, азот с небольшим содержанием O_2 или инертные газы с небольшим содержанием паров воды. Твердость угля, активированного таким способом, повышается на 50% при сохранении зернистой структуры. Б. Энглин

50908 П. Железные **катализаторы гидрирования окиси углерода. Кёльбель, Лангхейм** (Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung. Kölbel Herbert, Langheim Robert) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 942022, 26.04.56

Патентуется Fe-катализатор гидрирования CO, содержащий инфузорную землю (ИЗ), Mg, Cu и 0,2—2% карбоната щел. металла, отличающийся тем, что соотношение Mg: ИЗ находится в пределах от 1 : 2 до 1 : 10, содержание ИЗ $\leqslant$150% веса Fe (лучше $\leqslant$80%). Предварительно обработанный $CO + H_2$ катализатор работает при пониженной до 200—220° т-ре. Для повышения выхода углеводородов и повышения продолжительности работы катализатора процесс проводят при 10—20 *ат*. Пример. Р-р нитратов (в вес. ч.): Fe 100, Cu 0,2—10, Mg 10—20 и ИЗ 40—60 осаждают р-ром соды при 20°. Остаток нагревают до 90°, отфильтровывают, промывают, добавляют 1—2 вес. ч. K_2CO_3, сушат при 100—110° и восстанавливают $CO + H_2$. При 200°, 10 *ат* превращение CO 95%, выход углеводородов с числом С-атомов в молекуле > 1 равен 160 *г/нм*³ газа. Ю. Голынец

См. также: Аппарат для непрерывного приготовления золя активированной кремнекислоты 50781. Катализаторы для получения **хлористого винила 49658**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

50909. **О «пике» напряжения медноокисных элементов Флёров В. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1614—1618

Изучено влияние режима работы, т-ры и конц-ии электролита на длительность участка повышенного напряжения («пика» напряжения — ПН) разрядной кривой. Показано, что длительность ПН увеличивается с повышением т-ры и силы тока предварительного разряда и с удлинением времени «отдыха» элемента. При низких силах тока элементы отдают на ПН бóльшую емкость. Л. Феоктистов

50910. **Современные батареи. Хеймер** (Modern batteries. Hamer Walter J.), IRE Trans. Component Parts, 1957, **4**, № 3, 86—96 (англ.)

Описаны выпускаемые и разрабатываемые в настоящее время гальванич. элементы, батареи и аккумуляторы. Особо выделены новые типы батарей: с твердым электролитом, с электролитом на основе парафинистой фракции полиэтиленгликоля, с ионообменными смолами в качестве электролита или его носителя, а также солнечные и ядерные батареи. Дана классификация упомянутых источников тока, их сравнительная оценка и требования, предъявляемые к ним, и указаны области их применения. В. Левинсон

50911. **Изучение паст свинцовых аккумуляторов. Часть 8. Определение связанной воды в пасте PbO-H_2SO_4 абсорбционным методом. Такагаки** (Takagaki Tokujiro), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 9, 492—495, E-104 — E-105 (японск.; рез. англ.)

Связанная H_2O в аккумуляторной пасте PbO-H_2SO_4 определялась абсорбционным методом в потоке O_2 с применением $CaCl_2$ в качестве абсорбента. Подтверждены полученные ранее (РЖХим, 1956, 69050) другим методом данные о характере связанной H_2O в пастах, содержащих желтую модификацию PbO. Определение H_2O, выделяющейся из таких паст при 120°, дало результаты, аналогичные полученным при изучении паст, содержащих желтую PbO. Максим. кол-во H_2O, выделяющейся при 170°, наблюдается в пастах с 25—30% $PbSO_4$, высушенных при 80—90°. Если пасту сушить при т-ре испарения, то наибольшее кол-во испаряющейся при 170° H_2O наблюдается в пастах, содержащих 31% $PbSO_4$. В отличие от паст с желтой PbO пасты с красной PbO, содержащие < 20% $PbSO_4$, имеют связанную H_2O, выделяющуюся при 170°. Это связано с изменением состава пасты с желтой PbO, содержащей < 20% $PbSO_4$, при испарении. Явление затвердевания пасты, наблюдающееся при определенных условиях, автор считает результатом удаления связанной H_2O, разлагающейся при 170°. В. Левинсон

50912. **Мощный электролизер для производства фтора с длительным сроком службы. Вейвлидс, Кейбл, Гендерсон, Пауэлл** (High-capacity, long-life fluorine cell. Vavalides S. P., Cable R. E., Henderson W. K., Powell C. A.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 178—180 (англ.)

Детально описана конструкция и используемые материалы нового 32-анодного электролизера для производства фтора. Электролизер имеет габариты 226 × 81,3 × × 99,1 *см* и может быть использован на нагрузку 4 000—6 000 *а*. Срок службы 15,5—16 · 10⁶ *а — час.* В. Зиновьев

50913. **Завод производительностью 11,5 *кг* фтора в час. Джоу Дикстра, Томпсон, Пэрис** (A 25-pound-per-hour fluorine plant. Joe Dykstra, Thompson B. H., Paris W. S.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 181—186 (англ.)

Цех электролиза имеет 5 усовершенствованных электролизеров мощностью на 4000—6000 *а*, приведена технологич. схема, фотографии и чертежи электролизеров, компрессоров и насосов для фтора. В. Зиновьев

50914. **Электрохимическое окисление сульфата хрома. Томилов Б. И.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 12, 1785—1790

На примере электроокисления Cr^{3+} в конц. р-рах хромовонатриевых квасцов показана целесообразность электрохим. регенерации бихромата из промышленных кислых фильтратов, содержащих $Cr_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4. Выявлены оптимальные условия электроокисления хрома в диафрагменном и бездиафрагменных электролизерах лабор. типа. В электролизере с диафрагмой ВТ падает с увеличением конц-ии H_2SO_4. Максим. ВТ (91,2%) получен при следующих условиях: состав электролита (в *г/л*): Cr^{3+} 77,5; H_2SO_4 55,0; D_a = =3,0 *а/дм²*; D_k = 7,0 *а/дм²*; т-ра 55°, напряжение на электролизере 3,7—4,7 *в*. Увеличение D_a с 3 до 5 *а/дм²* и т-ры с 55 до 80° понижает ВТ. В электролизере без диафрагмы ВТ вначале возрастает с увеличением конц-ии H_2SO_4, достигая максимума при 450—500 *г/л*, а затем резко падает. Оптимальные условия следующие. Состав электролита (в *г/л*): Cr^{3+} 80, H_2SO_4 450; D_a = 4,5 *а/дм²*, D_k = 125 *а/дм²*; т-ра 70°, напряжение 4,7 *в*, ВТ 70%. Бездиафрагменный метод можно считать пригодным для электроокисления Cr^{3+}, но при этом необходимо разделять выделяющиеся при электролизе H_2 и O_2. В качестве материала для электродов использовался Pb. Н. Михайлов

50915. Достижения гальванотехники за 1957 г. Холл (Technical developments of 1957. Hall Nathaniel), Metal Finish., 1958, 56, № 1, 40—49 (англ.)

Обзор. Библ. 354 назв. М. Мельникова

50916. О соотношении между поляризацией и рассеивающей способностью гальванических ванн. Завельсберг (Über eine Beziehung zwischen der Polarisation und der Streuung eines galvanischen Bades. Savelsberg W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 7, 292—294 (нем.)

50917. О действии водорода на деформируемую сталь. Карпенко, Крипякевич (Про дію водню на сталь, що деформується. Карпенко Г. В., Крип'якевич Р. І.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 1, 37—40 (укр.; рез. русск., англ.)

При деформации стали наводораживание при гальванич. процессах происходит по линиям сдвига. В этом случае теряется пластичность мягкой стали и снижается истинное напряжение разрыва; пределы прочности и текучести не изменяются. Влияние H_2 на механич. свойства зависит от D_k, этот эффект имеет максимум при некоторых оптимальных D_k, влияние материала анода и состава электролита незначительно. Из резюме авторов

50918. Полирование и полирующие средства, применяемые при обработке поверхности. Клейншмидт (Das Polieren und die Poliermittel in der Oberflächenbehandlung. Kleinschmidt B.), Metall-Reinig.+ Vorbehandl., 1958, 7, № 1, 7—10 (нем.)

50919. Очистка и предварительная обработка металлов. Обзор. Лаутербах (Die Reinigung und Vorbehandlung der Metalle. Eine Übersicht. Lauterbach Heinz), Neue dtsch. Lackierer-Ztg, 1958, 9, № 2, 2—5 (нем.)

50920. Некоторые аспекты очистки поверхности перед отделкой металлов. Уайтхед (Some aspects of cleaning prior to metal finishing. Whitehead Bruce), Electroplat. and Metal Finish, 1958, 11, № 2, 35—42 (англ.)

Рассматриваются механич., хим. и электролитич. способы очистки поверхности металлов, а также очистка с применением ультразвука (применяемые р-ры, оборудование, преимущества и недостатки). З. Соловьёва

50921. Очистка металлов и сплавов. Янг (Cleaning metals and alloys. Young C. B. F.), Metal Finish., 1956, 54, № 11, 56—59, 65 (англ.)

Описана очистка черных металлов, Cu и ее сплавов, Zn, Pb, Sn в щел. р-рах. Приведены характеристики смачивающих средств (мыла, сульфированные масла, неионные поверхностноактивные в-ва) и рецептура р-ров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 35023. Я. Лапин

50922. Основные данные, характеризующие работу галтовочных барабанов. Брандт, Стайтли (How to buy a tumbling barrel. Brandt William E., Stitely David W.), Plating, 1956, 43, № 6, 738—742 (англ.)

50923. Размерное травление. Применение его для авиационных каркасов. Андрю, Дьювалл (Dimensional etching. It's application to airframes. Andrew Richard H., Duvall Jacque L.), Plating, 1957, 44, № 11, 1186—1190 (англ.)

Разработан метод размерного травления металлов для изготовления авиационных каркасов (АК) сложных конструкций. Этим методом можно изготовить АК со структурным рисунком для придания жесткости и облегчения каркасов. Поверхность АК очищают от масел и пятен щел. р-ром или сначала трихлорэтиленом и затем щелочью, удаляют окислы и наносят химически стойкую защитную пленку (ЗП) погружением, кистью или из пульверизатора. В качестве материала для ЗП применяют неопрен, винил или винил, модифицированный неопреном, и для небольших площадей свинец и пластич. ленты. Затем на деталь кладут трафарет для травления и удаляют ЗП с мест, предназначенных для травления, которое производят в соответствующем р-ре с механич. или воздушным перемешиванием. Скорость травления зависит от состава ванны и т-ры (~0,025 *мм/мин.*). После окончания травления ЗП удаляют вручную или погружением в р-ритель. В. Жогина

50924. Электроосаждение на титановые сплавы. Миссел (Electroplating on titanium alloys. Missel L.), Metal Finish., 1957, 55, № 9, 46—54 (англ.)

Описаны процессы подготовки поверхности Ti-сплавов, содержащих 5% Cr + 3% Al, 4% Mn + 4% Al и 6% Al + 4% V, обеспечивающие достаточную сцепляемость гальванич. покрытия с основой. 1-м этапом активирования поверхности является обработка смесью HNO_3 + HF при комнатной т-ре, 2-м этапом — обработка в горячем р-ре HF + $Na_2Cr_2O_7$ или $CuSO_4$. Рассматриваются способы контроля сцепляемости Cr- и Cu-осадка и поддержания состава активирующих р-ров. З. Соловьева

50925. Реактив для электролитического травления хромоникелевых аустенитных сплавов. Малевский Ю. Б., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 111—112

Электролит — водн. насыщ. р-р KCl (300 *г/л*). Оптимальный режим: D_a = 0,013—0,020 *а/см²*; напряжение 1,8—2,1 *в*; время травления 20—50 сек. При травлении в этом р-ре Cr-Ni аустенитных сплавов типа 18-8 и 25—20 аустенит растворяется, а карбидная и интерметаллидная фазы остаются нерастворенными. Этот р-р может быть использован при изучении структуры вышеназванных сталей обычным металлографич. методом. М. Мельникова

50926. Контроль оптимальных условий электрополировки и некоторые достижения при исследовании новых ванн. Эпельбуэн (Kontrolle der optimalen Elektropolierbedingungen und einige Fortschritte bei der Erforschung neuer Bäder. Epelboin I.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 11, 345—345 (нем.)

Разработаны новые методы определения оптимального режима электролитич. полирования металлов в электролитах на основе $HClO_4$ и H_3PO_4. Качеств. электрополировка наблюдается при напряжении, соответствующем максимуму отношения u/I, где u — напряжение на клеммах ванны, I — сила тока. Для электролитов типа $HClO_4 + (CH_3CO)_2O$ u/I-*max* при $u = 20$ *в*, для фосфорнокислых электролитов при $u = 2$ *в*. Описан метод определения оптимальных условий электрополировки по изменению импеданса [Z] электрополировочной ячейки в зависимости от напряжения на клеммах ванны. Максим. значение [Z] соответствует оптимальному режиму. П. Щиголев

50927. Электролитическое полирование нержавеющей стали. Мак-Кинни (Electrolytic polishing of stainless steel. McKinney P. F.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 2, 59—60 (англ.)

50928. Анодное окисление титана. Сообщение I. Нагасаки, Исида (Nagasaki Hisaya, Ishida Haruo), Кэйкиндзоку, Light Metals, 1957, № 25, 79—85 (японск.; рез. англ.)

TiO_2 обладает высокой диэлектрич. постоянной, сравнимой с постоянными Ta_2O_5 и Al_2O_3. Анодным окислением Ti в водн. р-рах не удалось получить стабильной пленки TiO_2. Исследован процесс анодного окисления Ti в ванне состава (в %): $NaNO_3$ 45, KNO_3 55; т-ра 250—350°; $D_a \approx 10$ *ма/см²*, ток — постоянный. Установлено, что ток утечки 5—6 *а/см²*; пленка, получаемая при анодном окислении, имеет крупнозернистую кристаллич. структуру; характеристики процес-

ся заряда и разряда удовлетворительны. Отношение между емкостным сопротивлением и напряжением формовки не является строго линейным. Оно прерывается, когда напряжение формовки равно 35—40 *в*. Это объясняется различием структуры окисных пленок, образующихся при 35 *в* и 40 *в*. Установлено, что при 35 *в* образуются кристаллы анатаза, а при 40 *в* — рутила. Толщина пленки анатаза 1400 A. Диэлектрич. постоянная анатаза равна 80; рутила — 100.

Из резюме автора

50929. **Некоторые сообщения об анодировании сплавов Al-Cu. Эрангель, Лелон** (Some comments on the anodic oxidation of aluminium alloys containing copper. Hérenguel J., Lelong P.), Metal Finish J., 1958, 4, № 37, 20—23 (англ.)

Исследовался процесс анодирования гомог. Al-Cu-сплавов (0—4% Cu) в р-ре H_2SO_4 (180 *г/л*) при 20° и напряжении 10, 12, 14, 16 и 18 *в*. Установлено, что скорость окисления (D_a) уменьшается с возрастанием содержания Cu в сплаве при одном и том же напряжении (14—18 *в*). При низком напряжении (10—12 *в*) скорость окисления почти не зависит от содержания Cu. При анодировании гомог. Al-Cu-сплавов полученные пленки имели в проходящем и отраженном свете желтый цвет, который становился ярче с увеличением содержания Cu в сплаве. Высказано предположение, что пленка содержит очень небольшие кол-ва окислов Cu и нерастворимых соединений Cu. В случае, если Al-Cu-сплавы не гомогенны, при анодировании имеет место образование неровной поверхности, что объясняется преимущественным растворением Al_2Cu.

М. Мельников

50930. **Толстые окисные пленки на алюминиевых сплавах. Кейп** (Finishing supplement: thick oxide films on aluminium alloys. Kape J. M.), Metal Ind., 1957, 91, № 12, 239—240 (англ.)

Обзорная статья.

П. Щиголев

50931. **Анодирование и окраска мелких алюминиевых деталей в барабане. Этьенн** (Barrel anodising and dyeing of small aluminium components. Etienne Charles), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 10, 359—363 (англ.)

Описаны конструкции барабанов и технология процесса.

М. Мельникова

50932. **Электролитическое осаждение палладия из растворов, содержащих едкую щелочь. Остроумов В. В.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 1, 77—83

Блестящие осадки Pd толщиной 0,1—0,2 μ осаждаются из электролита состава (в *г/л*): KOH 70—20; Pd 1—0,3; D_k 2—10 *ма/см*^{2} без перемешивания и 5—10 *ма/см*^{2} с перемешиванием. Время электролиза 10—40 мин., аноды нерастворимые — Pt или Pd. В покоящемся р-ре ВТ Pd возрастает с 6 до 20% при уменьшении D_k от 10 до 1 *ма/см*^{2}. В перемешиваемом электролите ВТ имеет максимум ($\sim$82%). На катоде при $D_k > D_{k\,пред}$, образуется твердая β-фаза, после электролиза распадающаяся на α-фазу и H_2 и затем на металл и H_2. После достижения D_k предельной образуются рыхлые черные осадки в узкой области D_k, дальнейшее увеличение D_k приводит к образованию компактных и блестящих осадков Pd. Отражательная способность осадков 67%. Приведены поляризационные кривые для катодов из различных металлов.

М. Мельникова

50933. **Регенерация серебра электролизом. Хорнсби** (Electrolytic silver recovery. Hornsby Keith M.), Brit. J. Photogr., 1957, **104**, № 5090, 698—701 (англ.)

Обзор различных методов регенерации Ag из отработанных фиксажных фотографич. р-ров.

И. Ерусалимчик

50934. **Изучение цианистых электролитов для блестящего меднения. 2. Катодная поляризация и проводимость электролитов. Накамура** (Nakamura Minoru), Киндзоку хемэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 6, 193—197 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что катодная поляризация растет при увеличении конц-ии Cu и K^+, уменьшении конц-ии свободного CN^-, а также при повышении т-ры и добавлении блескообразователя при низкой *D*. При увеличении *D* поляризация уменьшается. Присутствие K^+ увеличивает электропроводность р-ра, но, по мнению автора, нельзя считать это основной причиной улучшения блескообразующих свойств электролита, наблюдающегося при увеличении конц-ии K^+. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 29480.

Из резюме авторов

50935. **Осаждение меди из пирофосфатной ванны. Часть I. Паниккар, Сингх, Рама-Чар** (Copper plating from the pyrophosphate bath. Part I. Panikkar S. K., Singh R. P., Rama Char T. L.), Bull. India Soc. Electrochem. Soc., 1957, 6, № 4, 69—73 (англ.)

Изучены оптимальные условия электроосаждения Cu на сталь из пирофосфатной ванны. Установлено, что оптимальная конц-ия Cu 0,5 *M*. BT_k 90—100%, BT_a 90—132%. При перемешивании, добавке лимоннокислого NH_4 (I), сегнетовой соли (II) и увеличении т-ры (50—70°) повышается BT_a, одно лишь увеличение т-ры и перемешивание не влияют. Изменение pH (7—9) или соотношения пирофосфат : металл (6—8) мало влияет на BT_a. Добавки $NaSO_3$ и NaBr понижают BT_a и BT_k. Благоприятное влияние на качество осадков оказывают $(NH_4)_2C_2O_4$ (III), II, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_8$, NaBr, триэтаноламин, глицерин, дифениламинсульфокислота. При оптимальных условиях D_k 10 *а/дм*^{2}. Катодная поляризация при оптимальных условиях составляет 0,5 *в*, анодная 0,15 *в*. Катодный и анодный потенциал уменьшаются с увеличением конц-ии Cu, т-ры и перемешивании. Катодный потенциал имеет максимум при pH 8; добавки I, $Na_2S_2O_8$ и NaBr уменьшают его. Анодный потенциал уменьшается при низких D_k с добавлением II, III и I. Рассеивающая способность — высокая.

З. Соловьева

50936. **Осаждение меди из кислых ванн на алюминий. Аткинсон** (Acid copper plating on aluminum. Atkinson J. T. N.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 1, 24—27 (англ.)

Изучение влияния состава р-ра на сцепляемость при электроосаждении Cu на Al и Al-сплавы без предварительной обработки Al в цинкатном р-ре показало, что наилучшие результаты получаются в щавелевокислой ванне состава (в *г/л*): CuO 20, $(NH_4)_3PO_4$ 100 $H_2C_2O_4$ 60, триэтаноламина 20. Начальное pH 5,6—5,8, *D* 2,7 *а/дм*^{2} при 60°. Осадки с хорошей сцепляемостью получаются до толщины 12,7 μ.

З. Соловьева

50937. **Нанесение гальванических покрытий на анодированный алюминий. 3. Рост дендритов на ранней стадии электроосаждения. Киси** (Kisni Matsuhei) Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 4, 8—13 (японск.; рез. англ.)

Рассмотрены вопросы возникновения и роста дендритов (Д) при меднении анодированной поверхности Al в случае обработки последней H_2SO_4 (I), $C_2H_2O_4$ и H_3PO_4 (II). Наибольшее кол-во Д образуется на поверхности, обработанной II, наименьшее — I. Условия анодирования оказывают наибольшее влияние на образование Д в случае обработки I, наименьшее — II. При обработке I образование Д отмечается, как правило, только в местах трещин или царапин; в слу-

чае обработки II такой закономерности не обнаружено. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 40429.

Из резюме автора

50938. Электроосаждение из пирофосфатных ванн. 1. Электроосаждение отдельных металлов. Рама-Чар (Electroplating from the pyrophosphate bath. 1. Electrodeposition of single metals. Rama Char T. L.), Electroplat. and Metal Finish, 1957, 10, № 11, 347—349 (англ.)

На основании результатов работы лаборатории автора рассматриваются оптимальные условия электроосаждения из пирофосфатных электролитов Sn-, Cu-, Zn-, Pb- и Ni-покрытий; применяемые в каждом случае добавки к электролитам для улучшения качества осадков, работа анодов, результаты исследования катодной поляризации из пирофосфатных р-ров, а также преимущества этих электролитов с промышленной точки зрения. Библ. 29 назв.

З. Соловьева

50939. Об электролизе кадмия в ваннах с вращающимися катодами. Хан О. А., Кабанова Л. М., Кузенталь В. Э., Цветн. металлы, 1957, № 12, 35—39

Изучено поведение примесей при электроосаждении Cd из промышленного р-ра вращающимися катодами и их влияние на структуру осадка. Установлено, что при $D_k \sim$ 100 *а/м²* и содержании H_2SO_4 75—80 *г/л* конц-ия примесей Zn, Fe, Mn, Co, Sb, Cl и F в электролите остается почти без изменения. Cu полностью осаждается на катоде. Содержание Ni остается высокое, но на катоде Ni не осаждается. Конц-ия Cd линейно падает до содержания Cd 10—15 *г/л*, а затем падение резко замедляется. При содержании Cd < 10 *г/л* конц-ия Tl резко падает. Наиболее благоприятные условия для истощения электролита на Cd соответствуют конц-ии Cd в электролите 120—20 *г/л* и H_2SO_4 80—170 *г/л*. ВТ 82,5%. Удовлетворительные по качеству осадки получаются при $D_k \leqslant 100$ *а/м²*, в то время как из чистого электролита плотные и мелкозернистые осадки Cd получаются при D_k до 400 *а/м²* с ВТ 96—98%. Содержание Zn в электролите > 20—30 *г/л* оказывает вредное влияние на структуру Cd при D_k 100 *а/м²*. Аналогичное действие оказывают ионы Fe, Cu, As, Co.

З. Соловьева

50940. Блестящее никелирование. 1. Основные растворы. Фишлок (Bright nickel plating. I. Basic solutions. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1958, 11, № 1, 48—62 (англ.)

Обзор. Библ. 35 назв.

З. Соловьева

50941. Определение включений серы в гальванических осадках никеля и меди радиохимическим методом. Сутягина А. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 43—44

Конц-ия тиомочевины, содержащей радиоактивную серу (S^{35}) в электролите для меднения составляла 0,04—0,2 *г/л*, а в электролите для никелирования 0,1—0,4 *г/л*. По активности определенной навески металлич. осадка рассчитывалось содержание в нем S (в вес.%). Приведены сравнительные данные хим. и радиохим. анализов. Установлено, что последние являются более точными, так как за короткое время получения осадков малых толщин не успевают измениться pH р-ра и конц-ия тиомочевины в р-ре, сказывающиеся на содержании S в осадке.

М. Мельникова

50942. Применение щелочного анолита для никелевых «ванн растворения». Шульгин Б. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 34—37

При анодном растворении Ni в анолите без добавки к-ты катоды предлагается помещать в диафрагмы, наполненные р-ром NaOH (40 *г/л*). Скорость подачи электролита 30—200 *л/час*. D_a 200 *а/м²*, напряжение на ванне 2,1—2,2 *в*, т-ра 55—40°; на дне электролизера оседает значительное кол-во тяжелого осадка, содержащего 22% Ni, растворившегося с анодов. Благодаря наличию свободной $Ni(OH)_2$ создаются условия осаждения Fe. Этот метод позволяет экономить H_2SO_4 и Na_2CO_3 и улучшает железоочистку в промышленной ванне.

М. Мельникова

50943. Выделение газов в процессе производства никеля. Сообщение 1. Зависимость между газовыделением и способом производства; влияние нагрева в H_2. Оцуки. Сообщение 2. Изменение количества поглощенных газов в процессе производства. Оцуки, Ивасаки, Андо (Ohtsuki Taro, Iwasaki Takeo, Ando Kenichiro), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 7, 423—426; 426—429 (японск.; рез. англ.)

Исследованием выделения газов во время электролитич. произ-ва Ni, установлено, что скорость и состав газов меняются в зависимости от примененного метода. При обработке H_2 кол-во газа и процентное содержание в нем CO_2 уменьшаются с непостоянной скоростью. Если Ni производится без восстановителя, то кол-во газа значительно уменьшается. В первой стадии процесса газ содержит в основном H_2 и CO с небольшой примесью CO_2. В противоположность вязкому Ni при обработке хрупкого Ni H_2 скорость выделения газа увеличивается. Если уменьшить хрупкость путем выдержки в воздухе при комнатной т-ре, скорость выделения газа после обработки H_2 уменьшается. Кол-во H_2 в середине процесса расплавления больше, чем в начале или конце его. Рост кол-ва H_2 происходит в результате р-ции между горячим Ni и H_2O. При горячей прокатке проникновение H_2 в Ni значительно замедляется. Кол-во CO и CO_2 растет во время расплавления, уменьшается в восстановительный период. В последнем случае уменьшение CO_2 происходит в большей степени, чем CO. В этот же период наблюдается уменьшение кол-ва NiO.

Из резюме авторов

50944. Гальванические покрытия без внутренних напряжений. Колдерон («Stress-free» plating brings benefits. Calderon Edward), Metalwork. Product., 1957, 101, № 51, 2268—2269 (англ.)

Никелирование осуществляется в электролите состава (в *г/л*): сульфамат никеля 240, H_3BO_3 16, смачивающее в-во 0,2; pH 3—4,5; т-ра 40—50°, BT_a 100%, BT_k 98—100%. Перемешивание электролита осуществляется движением катодов или циркуляцией р-ра. pH р-ра регулируется добавками $NiCO_3$ или сульфаминовой к-ты. Твердость осадков 200—550 по Виккерсу. Осадки пластичные, мелкокристаллич., коррозионностойкие.

М. Мельникова

50945. К вопросам электроосаждения марганца. Яницкий И. В., Стульпинас Б. Б., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1776—1781

В качестве электролита использовались р-ры состава (в *г/л*): $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 100 и 200, $(NH_4)_2SO_4$ 75; т-ра р-ра 18—25°, pH 7—78; опыты велись при перемешивании электролита. Аноды — сплав Pb с 3% Ag или с 2% Ag + 1% As — обертывались двойным или тройным слоем хлопчатобумажной ткани, что препятствует проникновению MnO_2 в р-р. Для успешного процесса электролиза без диафрагмы необходима предварительная обработка анодов — сначала анодная поляризация в разб. H_2SO_4, затем — в электролите. В результате аноды покрываются пленкой PbO_2 и прочным слоем MnO_2. Очистка электролита проводилась добавкой 1—3 *г/л* $Al_2(SO_4)_3$, доведением pH р-ра > 7 и фильтрованием. Установлено, что BT_k линейно увеличивался от 20 до 55% с возрастанием D_k от 10 до 60 *а/дм²*. При введении 0,1—0,2 *г/л* H_2SeO_3 BT_k увеличивается до 80—90% при D_k 5=15 *а/дм²*.

Максим. $BT_k = 90\%$ при D_k 3—4 *а/дм²*. Осадки, получающиеся при этом, гладкие, мелкокристаллич., содержат 0,2—0,5% Se. М. Мельникова

50946. **Электроосаждение сурьмы на сталь и цинк.** Шер, Сафранек, Фост (Antimony plating on steel and zinc. Schaer G. R., Safranek W. H., Faust C. L.), Plating, 1958, 45, № 2, 139—143 (англ.)

Состав электролита (в *г/л*): лимоннокислый калий ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) 145, лимонная к-та ($H_3H_6H_5O_7 \cdot H_2O$) 185, Sb_2O_3 60; pH 3,5—3,7; т-ра 55°, $D_k = 2$ *а/дм²*; аноды — Sb-литые, Sb-покрытия на стали однородные и обладают хорошим сцеплением, если стальные изделия предварительно обработаны анодно в р-ре к-ты (H_3PO_4, HCl или H_2SO_4) или покрыты электролитическим слоем Fe. В результате коррозионных испытаний Sb- и Zn-покрытий на стали установлено ,что Sb-покрытия более коррозионностойки, чем Zn-покрытия. При электроосаждении Sb на Zn-литые детали (без или с Cu-подслоем) покрытия неоднородны и обладают плохим сцеплением, так как в результате диффузии при 20° образуется хрупкий сплав состава (в %): Sb $\sim$ 55, Zn $\sim$ 45. М. Мельникова

50947. **Электроосаждение сплавов серебра.** Осикири (Oshikiri Yoshiyuki), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 7, 221—223 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась разница цветов сплавов Ag-In-Pd-Cd, Ag-In-Al-Zn, Ag-In-Cu-Zn, Ag-In-Cu и Ag-In-Zn-Cd, полученных электроосаждением из водн. р-ров соответствующих солей (ЭС) и металлургич. путем (МС). Установлено, что сплавы состава (в %): In 5—20; Pd 5—20, Cd 0,5—5; Ag — остальное наиболее стабильны и цвет ЭС и МС одинаков. Допустимые конц-ии Cd и Cu < 4%; в случае если конц-ии Cd и Cu > 4%, сплав приобретает черный цвет. В сплавах In-Al-Zn-Ag и Cu-In-Zn-Ag наиболее желательная конц-ия Zn < 4—6%. Al не оказывает никакого влияния на цвет ЭС. При увеличении конц-ии In в сплавах Ag-In-Cu и Ag-In-Zn-Cd изменение цвета уменьшалось. Из резюме автора

50948. **Электроосаждение Ag-Au-сплава (22 карата).** Харр, Кафферти (Electroplating 22 karat gold-silver alloy. Harr R. E., Cafferty A. G.), Metal Finish., 1958, 56, № 1, 55—57 (англ.)

Силав Au + 8% Ag (22 карата) осаждают из щел. электролита состава (в *г/л*): $KCN_{своб}$ 24, Au 8, Ag 0,64; т-ра 80°, $D_k = 3$ *а/дм²*. Процесс ведется с перемешиванием; аноды — сплав Au + 7,8% Ag, можно использовать нержавеющую сталь. В зависимости от условий электролиза могут быть получены сплавы Au с 45% Ag. Приведены графики, показывающие содержание Ag в осадке (в %) в зависимости от конц-ии его в р-ре, D_k, т-ры. М. Мельникова

50949. **Электроосаждение легких металлов.** Дейвис (Electroplating light metals. Davis Leon G.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 14, 998—999 (англ.)

Сообщается о работах в области осаждения Ti, Be, Al, Zr и Mg из неводн. р-ров с целью получения защитного покрытия. Кроме чистых металлов удалось получить электролитич. осадки сплавов Ti-Al, (6% Ti), Al-Zr (45% Zr), Mg-Al (6% Mg) и Be-B (70% Be). В качестве р-рителей в ваннах для осаждения, как правило, применяются этиловые эфиры. Точных составов ванн осаждения не приводится. И. Ерусалимчик

50950. **Новый анализатор для ванн травления.**— (Ein neuer Beizbadprüfer.—), Beiztechnik, 1957, 6, № 12, 146—147 (нем.)

Описан прибор для контроля содержания свободной к-ты в травильных ваннах. Принцип его действия основан на измерении объема H_2O, вытесненной CO_2, образующимся при нейтр-ции избытком Na_2CO_3 отмеренного объема травильного р-ра. Анализатор состоит из двух прозрачных цилиндров, вставленных один в другой. Внутренний градуированный цилиндр в верхней части замкнут, а в нижней — сообщается с наружным цилиндром, соединенным с атмосферой. На уровне верхнего (нулевого) деления шкалы во внутренний цилиндр вводится CO_2 из склянки, в которую наливают анализируемый р-р, и на поверхность его осторожно помещают пластмассовую чашечку с Na_2CO_3. После закупоривания склянку встряхивают и по окончании выделения газа отмечают по шкале уровень H_2O во внутреннем цилиндре. В случае значительного содержания Cu в травильном р-ре ее осаждают; присутствие Fe не мешает. Л. Хилькевич

50951. **Определение химического состава воды в промывочной ванне и его регулирование.** Молер (Characteristics of controlled rinse tanks. Mohler J. B.), Plating, 1956, 43, № 6, 732—737 (англ.)

50952. **Машины и установки для облагораживания поверхности металлов.** Рюб (Maschinen und Anlagen für die Oberflächenveredlung von Metallen. Rüb Friedmund), Progressus, 1957, 24, № D6 154—164 (нем.)

Обзорная статья. Описаны автоматы и полуавтоматы для очистки, обезжиривания, фосфатирования, травления металлич. изделий и нанесения на них гальванич. покрытий. М. Мельникова

50953. **Новый автоматический завод в США.**— (New U. S. automatic plant.—), Electroplat. and Metal Finish, 1956, 9, № 5, 141—143 (англ.)

50954. **Повышение производительности гальванической установки путем автоматизации.** Унг (Automation boosts plating capacity. Weeg Leonard B.), Plating, 1956, 43, № 5, 618—621 (англ.)

Описан автомат для лужения, хромирования и никелирования производительностью 7—20 тыс. деталей за 8 час. М. Мельникова

50955. **Влияние конструкции подвесок и потери электролита при транспортировке деталей на стоимость гальванических покрытий.** Петерс (Der Einfluß der Aufhängegestelle und der Ausschlepp-verluste auf die Kostenbildung bei der Galvanisierung. Peters W.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 6, 257—264 (нем.)

50956. **Нанесение гальванических покрытий на крепежные и другие мелкие детали. Часть 2.** Петерс (Das Galvanisieren von Schrauben und anderen Kleinteilen. 2. Teil. Peters Werner), Draht, 1957, 8, № 2, 40—48 (нем.)

Описано оборудование (колокола, барабаны, автоматы) и приводится технология нанесения некоторых покрытий (Ni, Cu, Zn, Cd, Cr, латунь). Часть 1 см. РЖХим, 1958, 8664. М. Мельникова

50957. **Сжатый воздух и его применение при отделке металлов.** Робертсон (Compressed air and its application in metal finisching. Robertson James), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 11, 366—370, 373 (англ.)

Обзорная статья. М. Мельникова

50958. **Фильтрация в гальванотехнике.** Штёккер (Die Filtration in der Galvanotechnik. Stöcker Erich), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 5, 207—214 (нем.)

Рассмотрены различные типы фильтрующих агрегатов с использованием фильтрующих вспомогательных в-в. Приведена сводная таблица с рекомендациями относительно использования различных типов фильтрующих устройств для той или иной гальванич. ванны. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36899. В. Реутский

50959. **О влиянии некоторых факторов на выход по току при электролизе криолит-глиноземных распла-**

вов. Нидеркорн И., Цветн. металлы, 1957, № 12, 59—64

Электролит — смесь х. ч. AlF_3/NaF = (3 : 1) + 10 вес.% Al_2O_3; т-ра 1040±5°; продолжительность опыта 1—25 мин.; сосуд — корундовый тигель; анод — графит. Катодный алюминий не соприкасается с графитом, чем исключается карбидообразование, которое обычно искажает результаты опытов. При понижении D_k до 0,35 *а/см²* ВТ падает до 0. Повышение D_a с 0,16 до 0,41 *а/см²* снижает ВТ на $^2/_3$ и более при постоянной D_k = 0,75 *а/см²*, что объясняется увеличением вероятности столкновения в единицу времени молекул CO_2 с растворенным алюминием (Al^+) вследствие роста скорости выделения анодных продуктов и более интенсивного перемешивания. Определены *I* — *V*-кривые и ВТ при электролизе расплава криолита, содержащего растворенный алюминий Al^+. Потенциал выделения Al^+ 0,2 *в*. ВТ при определенной длительности электролиза достигает > 100%, что доказывает образование и участие в электролизе ионов алюминия валентностью ниже трех. Рекомендуется в промышленных электролизерах поддерживать высокие значения D_k при возможно низкой D_a. В. Зиновьев

50960. Электролитическое получение металлического тория. Рейнс, Блейуэйсс, Сайберт, Стейнберг (Electrolytic preparation of thorium metal. Raynes B. C., Bleiweiss J. C., Sibert M. E., Steinberg M. A.), J. Metals, 1957, 9, № 10, Sec. 1, 1373—1380 (англ.)

Описан процесс получения порошка металлич. Th электролизом расплава $ThCl_4$ — NaCl. Для получения свободного от окислов безводн. $ThCl_4$ к р-ру $ThOCO_3$ в HCl добавлялось ⩾ 2 молей NH_4Cl на каждый моль $ThCl_4$. Р-р охлаждался и насыщался HCl, выпадающая двойная соль $(NH_4Cl)_2 \cdot ThCl_4 \cdot H_2O$ обезвоживалась при 130—150° и высушивалась при 250°. Высушенная соль смешивалась с NaCl и NH_4Cl удалялся при нагревании до т-ры выше 500° в инертной атмосфере. Потенциал разложения полученного таким образом $ThCl_4$ при 800° равен 2,2 *в*. Электролиз проводился в атмосфере Ar при 780—850°, причем т-ра катода ⩽850°. Величина зерен Th-порошка увеличивается с ростом конц-ии Th в расплаве и с уменьшением D_k. Оптимальная конц-ия Th в расплаве, обеспечивающая получение грубокристаллич. порошка, составляет 10—15%, D_k 300—400 *а/дм²*. При добавлении в ванну $ThCl_4$ электролиз может проводиться непрерывно. Большая часть опытов проведена в укрупненной лабор. электролитич. ячейке с графитовым тиглем, вмещающим 22,6 *кг* расплава. Катодом служил цилиндр из стали или из сплава Хастеллой С. После прессования электролитич. порошка, полученного в оптимальных условиях, и переплавки брикетов в дуговой печи твердость металла 70—80. Установлена связь между твердостью металла и его хим. составом и микроструктурой (наличием фазы ThO_2). Найдено, что увеличение твердости связано главным образом с повышением содержания O. Приведены результаты спектрографич. анализа отмытого Th-порошка. В. М.

50961. Электролитическое получение титана. Синха, Сваруп (Electrolytic production of titanium. Sinha H. N., Swarup D.), Indian and East. Engr, 1957, 121, № 5, 299—302 (англ.)

Обзор методов получения Ti. Библ. 17 назв. М. М.

50962. Расплав для электроосаждения кадмий-индиевого сплава. Шнейбл, Джейвс (A fused bath for electrodeposition of molten cadmium-indium alloy. Schnable George L., Javes John G.), J. Elektrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 84—88 (англ.)

Сплав состава (в вес.%): Cd 25, In 75 (т. пл. 123°) употребляется в качестве припоя для In. Состав электролита (в вес. %): $CdCl_2$ 6, InCl 56, $ZnCl_2$ 38; т-ра 255°; анод — W (или Rh), напряжение 6 *в*, D_k = 40 *а/см²*. Осадки гладкие, плотные, непористые. Описано влияние состава электролита и условий электролиза на состав осадка. М. Мельникова

50963 К. Предварительная обработка поверхности черных и цветных металлов. Обезжиривание, очистка, травление, пламенная очистка, шлифовка, крацовка, полировка и т. д. Изд. 2-е. перераб. Маху (Oberflächenvorbehandlung von Eisen- und Nichteisenmetallen. Entfettg, Reinigg, Beizen, Brennen, Schleifen, Putzen, Polieren usw. 2. stark bearb. Aufl. Machu Willi. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1957, XXIII, 960 S., ill., 56.— DM) (нем.)

50964 К. Электролитическое и химическое полирование металлов. Тегарт П. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 180 стр., илл., 7 р. 75 к.

50965 П. Гальванические сухие элементы. Херберт (Primary dry cell. Herbert William S.) [Ray — O — Vac Co.]. Пат. США 2775534, 25.12.56

Патентуется элемент (Э) Mn—Zn-системы со щел. электролитом — Zn | KOH | MnO_2. Корпус Э состоит из пластмассового кольца с двумя выступающими бортиками по краям и двух стальных колпачков с гофрированными краями, которые напрессовываются на кольцо и гофрами закрепляются на бортиках. Для уплотнения служат две тонкие шайбы, проложенные между колпачками и кольцом. Анод прессуется из Zn-порошка, катод — смесь 30 ч. MnO_2 и 6 ч. графита (возможны и другие соотношения). Прессованная катодная таблетка помещается в стальную чашечку, которая прикрепляется к колпачку корпуса точечной сваркой. Между анодом и катодом прокладывается диск из пористого целлюлозного материала или гелеобразного в-ва, напр. карбоксиметилцеллюлозы. Электролитом служит р-р KOH, содержащий K_2ZnO_2, но не до насыщения. Диск электролитоносителя несколько превышает размеры остающегося для него между катодом и анодом пространства и при сборке сжимается. По мере разряда Э электроды набухают и абсорбируют электролит. Таким образом электроноситель спрессовывается и теряет влагу, что должно исключить вытекание электролита, наблюдающееся в других Э подобной конструкции. Преимуществом патентуемого Э является: удобство сборки батарей в виде столбиков, высокая уд. емкость по объему и отсутствие вытекания электролита в конце разряда. Емкость Э диам. 12 *мм* и высотой 6 *мм* ~ 150 *ма-ч* при токе 2 *ма*, э. д. с. свежесобранного элемента 1.52 *в* снижается до стабильной величины 1,48 *в* после нескольких дней сохранности. Б. Герчиков

50966 П. Электролит для первичных сухих гальванических элементов. Джоб (Electrolyte for primary galvanic cells. Jobe George T.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2773786, 11.12.56

Патентуемая рецептура электролита (Э) для гальванич. элементов марганцево-цинковых элементов основана на том, что добавка LiBr к р-ру $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ существенно снижает точку замерзания или т-ру кристаллизации р-ра. Элемент с таким Э работоспособен при т-рах ниже 50°. Состав Э (в %): LiBr 0,25 — 7, $CaCl_2$ 23—32, H_2O — остальное, к Э могут быть добавлены $ZnCl_2$ до 20 и NH_4Cl до 3. Б. Герчиков

50967 П. Метод изготовления двуокиси марганца. Берг, Дейвидсон, Никкелсон, Най (Method of making manganese dioxide depolarizer. Berg Lloyd, Davidson Jack A., Nickelson Robert L., Nye William F.) [United States of

America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2782098, 19.02.57

Для получения γ-MnO_2 разбрызгивают водн. р-р $HMnO_4$ (оптимальная конц-ия 20%) на поверхность гранитной плиты, т-ра которой 150—200°. γ-MnO_2, образовавшуюся в результате термич. разложения $HMnO_4$, собирают и измельчают. Вместо гранита могут применяться другие материалы, не корродирующие в этих условиях и не загрязняющие MnO_2.

М. Мельникова

50968 П. **Конструкция свинцового аккумулятора.** Гаррисон, Роулс (Battery structure. Harrison John B., Rowls Garth A.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2774805, 18.12.56

Над электродным блоком аккумулятора помещается горизонтальная перегородка, в центре которой установлен патрубок, отводящий газы непосредственно от электродов под поверхностью электролита. Электроды опираются на ножки особой конструкции, обеспечивающие их неподвижность при ударах и вибрации. Эта конструкция Pb-аккумулятора обеспечивает отвод газов и тем самым взрывобезопасность и надежную посадку электродов на донные призмы. Б. Герчиков

50969 П. **Электролит.** Буш (Electrolyte. Bush Francis H.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2757140, 31.07.56

В качестве электролита для электролитич. конденсаторов рекомендуется р-р состава (в вес.%): H_3BO_3 или пентаборат аммония 10—60, этиленгликоль 30—80, ароматич. азосоединение (азобензол, азотолуол, азонафталин) 0,5—5, H_2O — остальное. Азосоединения играют роль замедлителей коррозии. В. Левинсон

50970 П. **Способ очистки рассола для электролиза растворов солей щелочных металлов по амальгамному методу.** Коринт (Verfahren zur Reinigung der Sole für die Elektrolyse von Alkalisalzen nach dem Amalgam-Verfahren. Korinth Erich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 959548, 7.03.57

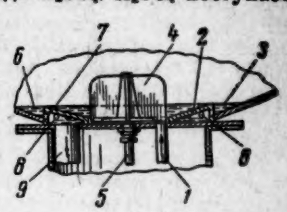
К очищаемым р-рам добавляют растворимые соли Al^{3+} или Fe^{3+} и отфильтровывают осадок. Добавление гидроокисей этих металлов приводит к соосаждению солей металлов, вредных для электролиза, как напр. V, Mo, Cr. Г. Волков

50971 П. **Установка для электролиза раствора хлористого натрия с ртутным катодом.** Нагате Митикадзу, Косака Кейдзи [Канегафути Кагаку Когио Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8925, 7.12.55

Hg, образовавшаяся в разлагателе амальгамы, при помощи циркуляционного насоса подается в приемник, откуда она самотеком поступает по трубе во второй приемник, находящийся на другом конце электролизера. Труба соединяется со вторым приемником V-образным коленом. Вода, прежде чем поступить в разлагатель амальгамы, нагревается ртутью, текущей по трубе, до 81—83°, что обеспечивает лучшее разложение амальгамы. Коэф. разложения амальгамы 98—99%, а выход NaOH 47—48%. Приведена схема установки. В. Зломанов

50972. **Аппарат для сушки влажного газообразного хлора.** Халтман (Gas and liquid contacting apparatus. Hultman Stanley J.) [Columbia-Southern Chemical Corp.], Пат. США 2776122, 1.01.57

Аппарат для сушки влажного газообразного хлора серной к-той состоит из цилиндрич. резервуара с конич. днищем. Влажный газ вводится в нижнюю часть аппарата тангенциально. Обработанный газ удаляется из аппарата по центральной вертикальной трубе, расположенной в верхней крышке аппарата. Наблюдение за процессом ведется через смотровые стекла, смонтированные в боковой поверхности аппарата. Снизу в конич. части аппарата расположено устройство для ввода и отвода H_2SO_4. H_2SO_4 поступает в аппарат по трубе *1* и заполняет конич. тарелку *2* до уровня *3*. В центре *2* помещена крыльчатка *4* с лопастями, приводимая во вращение от электродвигателя через вал *5*. H_2SO_4 разбрызгивается крыльчаткой на стенки аппарата, где она взаимодействует с водяными парами, содержащимися в газе. Со стенок разб. H_2SO_4 к-та стекает вниз в полость *6* и через отверстия *7* проходит в пространство *8*. Из *8* отработанная к-та выводится через трубу *9*. Установка может обрабатывать 200 и более *т* влажного газообразного хлора в сутки. С. Крашенинников



50973 П. **Электролитическое травление и окисление алюминия.** Тернер (Electrolytic etching and oxidizing of aluminum. Turner Terry E.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2755238, 17.07.56

При электролитич. травлении Al-поверхности перед анодным окислением достигается значительное увеличение эффективной поверхности фольги или ленты. Эффективность процесса травления оценивается по «коэффициенту травления» (K), который представляет собой следующее отношение: K = Емкость на единицу площади протравленной фольги/Емкость на единицу площади непротравленной фольги. Данный способ обеспечивает получение K в пределах 7—8 и выше. Перед электролитич. травлением технич. Al (99,80—99,88%) или Al высокой степени чистоты (99,99%) подвергается термич. обработке, состоящей в нагревании до 500—600° в течение 15 мин.— 24 часа (в среднем 2 часа), в результате чего достигается ориентация кристаллографич. плоскости (200) параллельно поверхности фольги. После этого нагретый Al выдерживается 1—2 часа при 100—500°. Электролитич. травление фольги осуществляется в р-рах галоидных солей щел. и щел.-зем. металлов (предпочтительно в р-ре NaCl). Конц-ия солей от 0,1% до насыщения, продолжительность травления 2—20 мин., т-ра от 0° до т-ры кипения, D_a 7—77 *а/дм²*. Электролитич. травление при высоких т-рах ∼ 100°) дает удовлетворительные результаты при применении постоянного тока и последующем анодном окислении травленного Al при высоких формирующих напряжениях (≥300 *в*). Несколько более низкие т-ры (50—90°) рекомендуется для электролитич. травления Al невысокой степени чистоты и при использовании пульсирующего постоянного тока. Если Al не подвергался термич. обработке, то электролитич. травление можно проводить в 1%-ном NaCl при 51° и D_a 12 *а/дм²*, применяя постоянный ток с наложением синусоидального переменного тока с частотой 60 *гц*. При этом K = 6,3. Для технич. Al целесообразнее применять пульсирующий постоянный ток. Приведены кривые, выражающие зависимость K от режима обработки и травления, а также от формирующего напряжения, и схема установки для электролитич. травления Al-фольги.

П. Щиголев

50974 П. **Электрохимическое травление электродов для конденсаторов.** Кахан (Electrolytic etching process for electrolytic capacitors. Kahan George J.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2775553, 25.12.56

Патентуется анодное травление Ta в водн. р-ре состава (в %): HF 38,4—48; бромид, нитрат, хлорид или сульфат 20; $D_a \geqslant$ 0,2 *а/дм²*. Конц-ия HF зависит от т-ры р-ра. Она уменьшается с увеличением т-ры и наоборот. HCl, HNO_3, H_2SO_4, HBr или их растворимые соли способствуют образованию пленки на по-

верхности электрода, что регулирует скорость травления. Пример. электролит — водн. р-р состава (в %): HF 38,4, HCl 7, напряжение 8—15 *в*; $D_k \geqslant 0{,}2$ *а/дм²*, время 1—2 мин., т-ра 5—10°. М. Мельникова

50975 П. Установка для электролитического травления. Рендел (Electrolytic pickling apparatus. Rendel George H.) [United States Steel Corp.]. Пат. США 2759888, 21.08.56

Приведены описание и схемы установок для электролитич. травления стальной полосы в процессе движения через травильную ванну с к-той. Травление полосы осуществляется в двух ваннах, в каждой из которых имеется поддерживающий ролик. Полоса проходит через ванны в виде 3 петель. Ток в 24 000 *а* распределяется на 4 пары электродов, установленных по два на каждой стороне петли. В третьей ванне осуществляется промывка полосы. Ролики, помещенные в ваннах и поддерживающие полосу, изолированы резиной. Н. Короленко

50976 П. Электролитическое полирование алюминия. Акабоси Хироси, Сибадзаки Киёси [Кабусики кайся Сибадзаки сэйсакусё]. Японск. пат. 3109, 26.04.56

Электролитом служит водн. р-р NaOH или KOH, содержащий соли Na или K(Na_2SO_4, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3 или их смесь). Т-ра электролита 50—100°, напряжение на ванне 15—40 *в*, D_a 30—300 *а/дм²*, продолжительность от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от состояния поверхности полируемого предмета. Состав электролитов (в вес. ч.): 1) NaOH 2—5, Na_2SO_4 5—20, H_2O 100; 2) NaOH 2—5, Na_2S 5—20 H_2O 100; 3) NaOH 2—5, $Na_2S_2O_3$ 10—30, H_2O 100; 4) NaOH 3—5, Na_2HPO_4 (или Na_3PO_4) 5—20, H_2O 100; 5) NaOH 2—5 Na_2SO_3 2—5, Na_3PO_4 5—10, H_2O 100. Для получения более гладкой поверхности Al к электролитам рекомендуется добавлять >4% Na_3AlO_3, 0,01—1,0% какого-либо связующего в-ва, напр. альгината Na, и 0,1—2,0% поверхностноактивного в-ва. Отработанный р-р может быть легко восстановлен путем добавления к нему H_2O и щелочи. В. Зломанов

50977 П. Процесс электрополировки металла. Беннерт (Process of electrolytic deburring of metal. Bennert Milton H.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2730494, 10.01.56

Изделия из Fe и стали полируют вначале в р-ре состава (в %): HCl (уд. в. 1,19) 2—60; H_2O — остальное; и затем в р-ре состава (в объемн. ч.): 85%-ная H_3PO_4 20—95; HCl (уд. в. 1,19) 2—10; H_2O 5—20. Т-ра р-ра 20—60°; в обоих случаях применяют постоянный ток. М. Платков

50978 П. Состав для электрополировки. Смит (Composition for use in electropolishing. Smith George H.) [Electro-Gleam, Inc.]. Пат. США 2773821, 11.12.56

Способ электрополировки Fe, различных типов сталей (нержавеющей, углеродистой), Al, Ni и их сплавов отличается составом электролита (в %): H_3PO_4 30—40, H_2SO_4 25—30, оксиуксусная к-та 10—20, бензолсульфокислота 5—25, толуолсульфокислота 2—12, H_2O 5—15. Т-ра 60—90°, напряжение 6—12 *в*, D_k 6—20 *а/дм²*. З. Соловьева

50979 П. Способ и приспособление для анодного оксидирования мелких деталей, особенно мелких алюминиевых деталей. Эггерт (Verfahren und Vorrichtung zum anodischen Oxydieren von Kleinteilen, insbesondere Aluminiumkleinteilen. Eggert Kurt) [Riedel & Co.]. Пат. ФРГ 1003003, 1.08.57

Приведена схема и описано устройство приспособления для анодирования мелких алюминиевых изделий навалом, т. е. без применения индивидуального контактирования каждого изделия. Отличительной особенностью предлагаемого приспособления является то, что перемешивание электролита осуществляется сжатым воздухом, подаваемым не в контейнер, где находятся подлежащие анодированию изделия, а в сосуд, окружающий контейнер. Известно, что при пропускании воздуха непосредственно в контейнер с изделиями пузырьки воздуха могут прилипать к поверхности изделий и вызывать дефекты. В данном способе устранен этот недостаток и, кроме того, обеспечивается непрерывное обновление электролита и поддержание постоянной т-ры. П. Щиголев

50980 П. Способ и приспособление для выделения благородных металлов, в частности серебра, из фиксажных растворов. Итрих (Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Edelmetallen, speziell von Silber aus Fixierbädern. Ittrich Gerd). Пат. ФРГ 1006715, 26.09.57

Способ осаждения благородных металлов, в частности Ag, из фиксажных р-ров основан на использовании разницы потенциалов между Ag и неблагородным металлом. В ячейку с фиксажным р-ром погружается полая закрытая диафрагма, в которой находится металлич. Zn и р-р NaCl, и посеребренная пластинка из неметаллич. материала, соединенная проводником с Zn-анодом. Ag осаждается до истощения р-ра. З. Соловьева

50981 П. Нанесение медных, серебряных или золотых гальванических покрытий из щелочных цианистых ванн на магний и его сплавы. Делонг (Galvanische Erzeugung von Kupfer-, Silber- oder Goldüberzügen aus alkalischen Gyanidbädern auf Magnesium und Magnesiumlegierungen. Delong Herbert Kenneth) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 1006690, 26.09.57

Вначале на изделия из Mg и его сплавов контактным путем наносят слой Zn в р-ре состава (в *г*): $Na_2P_2O_7$ 10; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 4; KF 1; K_2CO_3 0,5; H_2O до 100 *см³*; pH р-ра 10,2, время 5 мин., т-ра 82°. Затем на изделия осаждают Cu-, Ag- или Au-покрытия из обычной цианистой ванны (pH 9—13), содержащей 5—100 *г/л* водорастворимого фторида щел. металла или аммония. Добавки фторидов уменьшают пористость гальванич. осадков и увеличивают их блеск. Оптимальная конц-ия фторидов 20—60 *г/л*. М. Мельникова

50982 П. Цианистые составы для электролитов и метод их приготовления. Честер, Эрунн (Cyanide compositions suitable for electroplating baths and method for the preparation thereof. Chester Allan E., Irwin Joseph T.) [Poor & Co.]. Пат. США 2771411, 20.11.56

Способ приготовления электролита из щел. водн. цианистого р-ра, получающегося путем адсорбции газов коксовальных печей в водн. щел. р-ре, состоит из обработки этого р-ра состава (в вес.%): NaCN 30, NaOH 2 и S-соединения 0,015 (в расчете на Na_2S) каким-либо окислителем (H_2O_2, гипохлоритом или $KMnO_4$) при т-ре 60—93° для окисления органич. серусодержащих соединений и фильтрации р-ра через фильтр из активированного угля. В электролите в растворенном виде остаются металлы Au, Ag, Cd, Zn и Cu, которые осаждаются на катоде в виде осадка без пятен и пор. З. Соловьева

50983 П. Электроосаждение железа. Пур (Electroplating with iron. Poor John) [Van Der Horst Corp. of America]. Пат. США 2745800, 15.05.56

Электролит — водн. р-р состава (в *г/л*): $Fe^{3+} \leqslant 3$; $Fe^{2+} \sim 95$, Cl-ион (или $Cl' + SO_4^{2-}$) 6,5—100, BF_4-ион 10—100, NH_4 3,5—13,5, лаурил сульфат натрия 0,2. Т-ра 20—70°. $D_a = 15$ *а/дм²*, $D_k = 10$ *а/дм²*, pH $\sim$2—5. Катод — сталь, Cu, Fe, латунь. Аноды — сталь, Fe — помещаются в анодных чехлах. Покрытия матовы, хо-

рошо сцеплены с металлом, твердость их можно менять (условиями электролиза) в широких пределах, имеют мелкозернистую структуру. Органич. примеси удаляют фильтрованием р-ра через активированный уголь. М. Мельникова

50984 П. **Щелочной электролит для никелирования.** Мой, Дю-Роз (Alkaline nickel plating solution. Moy Paul W., Du Rose Arthur H.) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2773818, 11.12.56

Электролит отличается тем, что содержит, кроме $NiCl_2$, $NiSO_4$ или их смеси в кол-ве, эквивалентном 75—350 *г/л* $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, комплексную добавку, которая является полиалкильной к-той, производной полиалкиламина, растворимой в р-ре в кол-ве 25—175 *г/л* (напр., этилендиаминтетрауксусная к-та, диэтилентриаминпентауксусная к-та и т. п.), стабилизатор в виде органич. амина, имеющего 3—12 атомов С в молекуле (триэтаноламин) в кол-ве 25—200 *г/л* и NO_3-ион в кол-ве 5—40 *г/л*. Электролит содержит также буфер (напр., цитрат натрия), Cl-ионы для улучшения коррозии анода и NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ для улучшения блеска, пластичности и ВТ. pH 6,5—12 (оптим. 7—8); $D_k = 3—8$ *а/дм²*, т-ра 50—60°. З. Соловьева

50985 П. **Электроосаждение свинца.** Джанелос (Electrodeposition of lead. Gianelos Louis) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2773819, 11.12.56

Электролит для осаждения Pb отличается тем, что в обычный фторборатный р-р, содержащий (в *г/л*) $Pb(BF_4)_2$ 200—300, HBF_4 70—90 и H_3BO_3 15—30, вводятся две добавки: для улучшения кроющей способности — алоин (0,1—0,5 *г/л*) и для предотвращения образования дендритов 0,5—5 *г/л* дибензолсульфамида. $D_k = 2—6$ *а/дм²*, т-ра — комнатная, причем она не имеет критич. значения. З. Соловьева

50986 П. **Анод и метод непрерывного лужения.** Ньютон (Anode and method of continuous plating. Newton Elmore J.) [Jones & Laughlin Steel Corp.]. Пат. США 2776939, 8.01.57

Патентуются щелевые аноды, состоящие из двух равных подвижных частей для электролитич. лужения стальной ленты в щел. р-ре. Состав ванны не указывается. Лента непрерывно проходит через ванну между Sn-анодами. Аноды работают с двух сторон. Такое устройство анодов позволяет получать равномерное Sn-покрытие на стальной ленте и поддерживать аноды в пассивном состоянии за счет регулирования расстояния между частями анода. Миним. расстояние между частями анода равно $^1/_2$ их толщины. Н. Барабошкина

50987 П. **Электролитическое титанирование.** Хамада Рюити. Японск. пат. 4665, 18.06.56

На металлич. Ti в кислых р-рах перенапряжение водорода низкое, поэтому при титанировании приходится применять р-ры с высоким pH. Щел. р-ры TiO_2, хотя и обладают высоким pH, но их уд. электропроводность очень низка. Кроме того, конц-ия Ti в этих р-рах также низка, поэтому $ВТ_kTi$ мал и получить толстое покрытие невозможно, следовательно метод титанирования не представляет практич. ценности. В кислых р-рах конц-ия Ti высока и хорошая уд. электропроводность, но низкий pH, поэтому вскоре после начала процесса вместо металлич. Ti начинает осаждаться TiO_2, катод покрывается пленкой, что делает невозможным дальнейшее осаждение металлич. Ti. В качестве электролита для титанирования рекомендуются нейтр. или почти нейтр. р-ры, состоящие из солей сильных к-т и слабых оснований, обладающие хорошей уд. электропроводностью и высокой конц-ией Ti. Для улучшения уд. электропроводности рекомендуется добавлять NH_4Cl. Добавка NH_4ClO_3 способствует повышению электропроводности р-ра и вместе с тем предупреждает выделение H_2, понижает pH прикатодного слоя р-ра и уменьшает конц-ию H^+. В результате соли аммония, содержащиеся в р-ре, диссоциируют и происходит пополнение р-ра H^+, это дает возможность поддерживать определенное значение pH прикатодного слоя, что препятствует образованию пленки TiO_2 на катоде и способствует осаждению Ti. Пример. Состав электролита (в *г/л*): $Ti(OH)_4$ 100, HCl 50, NH_4ClO_3 120, или $Ti(OH)_4$ 100, HCl 40, NH_4Cl 100. Напряжение на ванне 2—4 *в*; D_k 3—4 *а/дм²*; т-ра р-ра 30—50°; pH 4,5—5; анод — Pt или уголь; катод — Fe, Cu или латунная пластинка. В течение часа осаждается 20 *мг/дм²*. Ti. В. Зломанов

50988 П. **Электроосаждение сплавов титана и металлов группы железа.** Такаги Кокити [Кабусики кайся Такаги тэккосё]. Японск. пат. 3110, 26.04.56

Нанесение на металлич. поверхность сплавов Ti с металлами группы железа (Ni, Fe) повышает термоизносо- и коррозионную стойкость изделия. Электролитом служит водн. р-р сульфатов Ti и металлов группы железа. Для увеличения перенапряжения водорода на катоде к электролиту добавляют $ZnSO_4$, $MHSO_4$ или же их смесь. Покрытия толстые и блестящие. Примеры 1. Сплав Ti-Ni (0,5—1%) осаждается из р-ра состава (в н.): $Ti(SO_4)_2$ 0,25; H_2SO_4 своб. 0,1; $NiSO_4$ 0,05; $ZnSO_4$ 0,01; D_k 10 *а/дм²*; т-ра комнатная; время 30 мин.; катод — Cu. 2. Сплав Ti-Fe осаждается из р-ра состава (в н.): $Ti(SO_4)_2$ 0,25; H_2SO_4 своб. 0,05; $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 0,05; $ZnSO_4$ 0,01; D_k 20 *а/дм²*; т-ра комнатная; время 30 мин.; катод — Cu. В. Зломанов

50989 П. **Электроосаждение сплавов медь-олово.** Хейман, Шмерлинг (Improvements in the electrodeposition of alloys containing copper and tin. Heymann Erich, Schmerling Grigory) [Silvercrown Ltd]. Англ. пат. 741864, 14.12.55

Патентуется электроосаждение блестящих сплавов Cu-Sn из щел. цианистых р-ров, содержащих в качестве блескообразователей растворимые соединения Pb или Zr (окислы, карбонаты) и соли органич. к-т (ацетаты, цианаты, тиоцианаты, тартраты, цитраты). Вместо двух добавок рекомендуется применять соли Pb или Zr и органич. к-т. Состав электролита (в %): CuCN 5—25, Na_2SnO_3 10—50, NaCN 10—35, NaOH 3—5; цитрат Na 10—45, растворимое соединение Zr или Pb 0,003—3. Аноды — сплав 80—95% Cu + 5—20% Sn, (оптимально 10% Sn). Хорошие результаты получаются при работе с анодами, содержащими до 2,5% Al или до 3% сплава Al-Mg. Во время работы электролит перемешивается (сжатым воздухом) или осуществляется движение катодных штанг. Сплав Cu-Sn может употребляться в качестве подслоя при блестящем хромировании (вместо Ni-подслоя). Возможно применение реверсивного тока или наложение переменного тока на постоянный. М. Мельникова

50990 П. **Устройство для нанесения гальванических покрытий.** Шепард, Авеллоне (Electroplating apparatus. Shepard George A., Avellone Richard C.) [Republic Steel Corp.]. Пат. США 2760929, 28.08.56

Устройство для нанесения гальванич. покрытий на цилиндрич. детали различной высоты представляет собой двухрядную подвеску, состоящую из каркаса, в котором расположены в два ряда по высоте горизонтальные полосы, на которых монтируют вертикальные внутренние аноды. Электрич. контакт подвески с катодом ванны осуществляется при помощи кронштейна в виде коромысла. Подводка тока к аноду осуществляется при помощи вертикальных полос и медных шин, не соединяющихся с катодными контактами. Катодную поверхность подвески, на которую устанавли-

вают покрываемые цилиндрич. детали, для лучшего контакта делают рифленной. Н. Короленко

50991 П. **Приспособление для электроосаждения.** Льюкауэр, Эриксон (Electroplating fixture. Luechauer Holle C., Erickson Anton F.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2739117, 20.03.56

Приспособление для погружения множества деталей в ванну состоит из полого сердечника (С), на котором укрепляются покрываемые полуцилиндры. С состоит из ряда соединенных между собой плоских стенок, на которые вогнутой стороной завешиваются детали, и контактных скоб, обеспечивающих зажим деталей и электрич. контакт. Внутренняя полость С покрыта изоляционным материалом. Анод помещается внутри С, причем в каждой плоской стенке С вдоль ее имеется ряд отверстий против каждой детали для прохождения силовых линий тока. З. Соловьева

50992 П. **Установка для нанесения гальванических покрытий.** Грей (Electroplating apparatus. Gray Alvin N.) [Western Electric Co., Inc.] Пат. США 2737488, 6.03.56

Описана конструкция аппарата для электролитич. покрытия проволоки, непрерывно движущейся через ванну. Аппарат состоит из электролизера, в дне которого имеется отверстие для проволоки, приспособления для поддержания уровня электролита, герметич. затвора для предотвращения проникновения электролита через нижнее отверстие и не мешающего вертикальному продвижению проволоки, комплекса дугообразных контактов, сомкнутых в кольца и прижимающихся к проволоке. З. Соловьева

50993 П. **Электроосаждение урана.** Уилхелм, Аман (Electrodeposition of uranium. Wilhelm Harley A., Ahmann Donald H.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2781304, 12.02.57

Электролитом служит расплав комплексных солей урана (KUF_5) или смесь галоидов урана и щел. или щел.-зем. металлов (KBr, $NaBr$, $CaCl_2$, $NaCl$, UBr_4). Конц-ия U зависит от состава электролита и режима процесса, сбычно 1—10 вес.%. Т-ра 500—850°. D_k 0,1—5 *а/см²*, напряжение 1—30 *в*, процесс ведется в вакууме или в атмосфере инертного газа. Электролизер выполнен из W, графита или другого инертного материала; катод — Fe, Ta, Cu, U, графит, нержавеющая сталь. Аноды — растворимые (карбид U). М. Мельникова

См. также: Источники тока 49735—49737. Сульфаматы Cd, Cu, Co, Zn 49378. Свойства системы K_2TiF_6 — NaCl 49567. Осаждение Ni 49725. Измерение толщин тонких пленок на металлах оптическим поляризационным методом 50091. Аппарат для электрохим. процессов 50178. Электрофорез фарфора 51041. Порошковые электроды 49714. Электроокисление и электровосстановл. 49731. pH-метр 50133. Стабилизатор напряжения 50167. Терморегуляторы гальванич. ванн 50661

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

50994. **Керметы. II. Исследование смачиваемости и микроструктуры при спекании в присутствии жидкой фазы.** Парикх, Гуменик (Cermets. II. Wettability and microstructure studies in liquid-phase sintering. Parikh N. M., Humenik M., Jr), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 9, 315—320 (англ.)

Рассмотрена зависимость микроструктуры от смачиваемости и от соотношений между поверхностными энергиями многофазных, гетерог. систем, спеченных в присутствии жидкой фазы. Дана критич. оценка теории «твердого сплава»; предложена общая «гипотеза сращивания». Установлено: 1. Свойства и микроструктура гетерог., многофазных систем (сплавов), спеченных в присутствии жидкой фазы, определяются главным образом соотношениями между поверхностными натяжениями присутствующих фаз. 2. Предложенная авторами гипотеза сращивания применима к различным системам; спекание должно осуществляться в присутствии жидкой фазы и р-ция между твердой и жидкой фазами, которая могла бы поглотить жидкую фазу, должна быть ограниченной или полностью отсутствовать. 3. В системах, где жидкая фаза при малом ее кол-ве полностью смачивает твердую фазу, полное уплотнение значительно затруднено, тогда как для систем с частичной смачиваемостью спекание осуществляется без затруднений. В системах с частичной смачиваемостью имеет место кажущееся увеличение размеров зерен, происходящее сразу же после появления жидкой фазы; в результате этого происходит кажущееся увеличение имеющегося для уплотнения относительного объема жидкой фазы. Последние явления в системах с полной смачиваемостью отсутствуют. Следует отметить, что высокие мехнич. свойства гетерог. систем обусловлены наличием непрерывной, тонкой пленки цементирующей фазы, обволакивающей каждое зерно твердой фазы. 4. В системах, когда жидкая фаза смачивает твердую лишь частично (угол смачивания $< 90°$, но > 0), имеет место сращивание твердых зерен в соответствии с поверхностно-энергетич. условиями. В системах же, когда жидкая фаза полностью смачивает твердую, характерно сохранение первоначального размера зерен и наличие непрерывной тонкой пленки металла, обволакивающей каждое зерно. Указанные различия в микроструктуре оказывают значительное влияние на физ. свойства спеченных материалов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 75746. А. Черепанов

50995. **Научные исследования в области силикатов.** Швите (Forschungsfragen auf dem Gebiet der Steine und Erden. Schwiete Hans-Ernst), VDI—Zeitschrift, 1956, 98, № 36, 1980—1984. Diskuss., 1984—1986; Tonind.— Ztg, 1957, 81, № 5—6, 77—80 (нем.)

Положение н.-и. ин-тов Западной Германии; учебные заведения, подготовляющие специалистов для разных отраслей силикатной пром-сти; основные темы н.-и. ин-тов по вяжущим материалам. См. также РЖХим, 1958, 5303. А. Говоров

50996. **Кинетика растворения кварца в полевошпатовом расплаве.** Назаренко М. Ф., Разумова В. Л., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 91—95

Приводятся результаты исследования процесса растворения кварца в полевошпатовом расплаве, представлявшем собой смесь полевого шпата и кварца в соотношении 1 : 1. Обжиг шихты производился в лабор. пламенной печи до т-р 1200, 1300 и 1400° с выдержкой 2,4 и 6 час. После окончания выдержки производилась воздушная закалка расплавов путем охлаждения их до 900° за 5—7 мин. Определение содержания нерастворившегося в расплаве кварца производилось путем подсчета площади его зерен в прозрачных и полированных шлифах, а также в препаратах по методу полей. Отмечается, что наиболее достоверные результаты получены при подсчете кварца в полированных шлифах после травления их смесью, состоящей из 9 ч. 32% H_2SiF_6 и 1 ч. 20% HF. Установлено, что кол-во растворившегося в поле-

вошпатовом расплаве кварца зависит от т-ры обжига. Растворение при изотермич. нагреве имеет наибольшую скорость в начале выдержки. С увеличением продолжительности выдержки от 2 до 4 и 6 час. скорость растворения уменьшается, приближаясь к нулю. При т-ре ниже 1300° скорость перерождения кварца в метакристобалит меньше или равна скорости его растворения в полевошпатовом расплаве. При т-ре выше 1300° она значительно превышает скорость растворения. При этой т-ре кол-во нерастворившегося кварца составляет 10—12% от общей массы. Указывается, что для установления правильного режима обжига фарфора необходимо подобрать оптимальную т-ру между 1300 и 1400°, при которой сохранится часть кристаллич. кварца, необходимая для сохранения скелета черепка. «Экранирующая» роль кварца будет при этом миним., способствуя повышению однородности структуры и улучшению свойств готовых изделий.

Г. Масленникова

50997. **Разрез $C_2S - M_2S - C_5A_3$ системы $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Часть II. Сегнит, Уэймут** (The section $C_2S - M_2S - C_5A_3$ of the system $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Part II. Segnit E. R., Weymouth J. H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 5, 253—258 (англ.)

Для исследования были приготовлены смеси различного состава из $CaCO_3$, MgO, Al_2O_3 и SiO_2. Из расплавленных смесей кристаллизовались 4 фазы: C_2S, C_5A_3, CA и MgO. Т-ра кристаллизация M_2S не была достигнута. В зависимости от т-ры и состава смеси C_2S кристаллизуется в форме сфер или продолговатых кристаллов, а C_5A_3 — в форме октаэдров или неправильных многогранников. CA всегда кристаллизуется в виде тонких иголок, а MgO в виде октаэдров. Приведена диаграмма состояния тройной системы $C_2S - M_2S - C_5A_3$ и детально угол диаграммы, прилегающий к C_5A_3. Отмечается, что разрез, указанный выше, ведет себя как тройная система только в полях кристаллизации C_2S, M_2S, C_5A_3. Рассмотрено применение изученной диаграммы состояния к суждениям о р-циях, протекающих между огнеупорами и клинкером в цементной печи. Часть I см. РЖХим, 1958, 5348.

В. Кушаковский

50998. **Термические аномалии у двуокиси циркония.** Мене (Quelques anomalies thermiques de la zircone. Méneret J.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 87—92. Discuss., 92—93 (франц.; рез. англ., нем.)

Дифференциальный термич. анализ (ДТА) показывает, что при нагревании чистой ZrO_2 в интервале т-р 1100—1200° происходит эндотермич. р-ция. Добавление в-в, стабилизирующих ZrO_2, полностью подавляет эндотермич. эффект. При охлаждении чистой ZrO_2 на кривых ДТА проявляется размытый экзотермич. эффект. Этот тепловой эффект не такой отчетливый, как эффект при нагревании. Указывается, что с помощью ДТА можно исследовать стабилизацию ZrO_2 и контролировать качество материалов, содержащих ZrO_2 в качестве основного компонента. Кроме того, ДТА позволяет обнаруживать и изучать многие процессы, интересные для произв-ва.

В. Кушаковский

50999. **О регидратации метакаолина. Дитцель, Дхекне** (Über die Rehydratation von Metakaolin. Dietzel A., Dhekne B.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 11, 366—377 (нем.)

Для исследования был взят каолин, содержащий (в %): SiO_2 49,90, R_2O_3 35,57, CaO 0,38, MgO 0,11, $K_2O + Na_2O$ 2,97, п. п. п. 10,89. Минералогич. состав (в %): каолинит 75, слюда 12, полевой шпат 8, кварц 5, рутил и анатаз — доли процента. Метакаолин был получен прокаливанием каолина при 600—800°. При более низких т-рах прокаливания образование метакаолина не происходит. Регидратацию метакаолина проводили в бомбе для гидротермальной обработки при различных т-рах (120—400°) и давлениях (1—250 *атм*). Степень дегидратации определяли по потере в весе дегидратированного метакаолина после прокаливания его при 1000—1100°. Максим. потери веса наблюдались у образцов, регидратированных при 280° и 65 *атм*. При более высоких т-рах регидратированный материал снова теряет воду. Отдельными опытами показано, что многократное прокаливание и регидратация в одинаковых условиях не изменяют степени регидратации. Повышение т-ры обжига исходного каолина уменьшает степень регидратации. П. п. п. регидратированного метакаолина были всегда меньше, чем таковые исходного каолина. Рентгенографич. исследованиями было также показано, что при регидратации решетка каолинита восстанавливается не полностью и интерференционная картина подобна той, которая наблюдается при рентгенографич. исследовании минералов огнеупорной глины. Хим. состав регидратированного метакаолина (в %): SiO_2 50,16, R_2O_3 36,51, CaO 0,03, MgO 0,15, $Na_2O + K_2O$, 2,43, п. п. п. 10,61 незначительно отличается от состава исходного каолина. Наблюдается лишь значительное уменьшение содержания CaO, которая, вероятно, выщелачивается при регидратации. Зерновой состав регидратированного метакаолина, определенный по методу Андреасена, отличается от зернового состава исходного каолина незначительным увеличением кол-ва мелких фракций (< 10 μ). Уд. поверхность, рассчитанная из данных зернового состава, составляет соответственно 1,89 и 1,45 $м^2/г$. Однако определение уд. поверхности более точным адсорбционным методом позволило установить, что уд. поверхность регидратированного метакаолина значительно больше (6,08 $м^2/г$), чем таковая исходного каолина (1,89 $м^2/г$). Увеличение уд. поверхности регидратированного метакаолина при сохранении, практически, зернового состава объясняется тем, что слои, образующие отдельные зерна, сдвинуты относительно друг друга и тем самым образуют шероховатые боковые грани с большой поверхностью. Такое объяснение согласуется с результатами рентгенографич. исследования. Этим же объясняется значительно большая пластичность регидратированного метакаолина по сравнению с исходным каолином. Пластичность была измерена тремя различными способами и результаты всех определений совпали между собой. Гравиметрич. анализ, ДТА и обработка материалов расплавленным KNO_3 показали, что вода в регидратированном метакаолине связана слабее, чем в исходном каолине, и разложение регидратированного метакаолина происходит на 30—35° ниже, чем разложение каолина. Несмотря на то, что при регидратации не удалось достигнуть в метакаолине первоначального содержания влаги, однако при т-ре ниже 280° при соответствующем давлении и в течение продолжительного времени синтез можно провести полностью.

В. Кушаковский

51000. **К вопросу определения глинообразующих составляющих с помощью рационального анализа Каллаунера-Матейка. Петцольд** (Zur Frage der Bestimmung der «Tonsubstanz» durch die rationelle Analyse nach Kallauner-Matejka. Petzold Armin), Silikattechnik, 1957, 8, № 12, 511—513 (нем.; рез. англ., русск.)

Указывается, что метод Каллаунера-Матейка для определения содержания глинообразующих минералов, основанный на прокаливании глин с последующим выщелачиванием HCl (к-та) и определением кол-ва Al_2O_3, дает удовлетворительные результаты в том случае, если в глине присутствуют только минералы каолиновой группы. Если в глине присутствуют

другие глинообразующие минералы, то возникает ошибка вследствие применения фактора 2,53 для расчета кол-ва глинообразующих минералов. Этот фактор пригоден только для расчета кол-ва минералов каолиновой группы, но не для расчета кол-ва минералов монтмориллонитовой и иллитовой групп. Причина ошибки заключается в том, что после прокаливания глины при 700—800° растворимость Al_2O_3 из монтмориллонита составляет только ~20%.

В. Кушаковский

51001. **Значение и использование кривых распределения для контроля операций по подготовке минерального сырья.** Оччелла (Significato ed impiego delle curve di partizione per il controllo delle operazioni di preparazione dei minerali. Occella E.), Ind. mineraria, 1957, 8, № 12, 820—826 (итал.)

Кривые распределения (КР) материала, обычно используемые в технике обогащения или подготовки минер. сырья для оценки выхода классов по крупности, могут быть применены не только для этой цели, но также и для изучения других свойств минер. сырья (электрич. или магнитной проницаемости, уд. веса и т. д.). На ряде примеров показано, как можно использовать КР для сравнения эффективности работы отдельных машин (вибросит, грохотов и др.) при разных способах их питания (при рассеве дробленого известняка и сернистых руд). С. Глебов

51002. **О полевом шпате.** Мандт (Feldspat — ein Begriff? Mandt Werner), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 2, 36—38 (нем.)

51003. **Свойства и возможности использования глины месторождения Боркен.** Лахман (Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten Borkener Tone. Lachmann P.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 5, 116, 117, 118, 120 (нем.)

Описаны свойства глин и области их применения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 11942.

С. Панич

51004. **Аутигенный брусит в песчаниках Гэллапа, мелового периода.** Сунь Мин-шань, Аллен (Authigenic brookite in Cretaceous Gallup Sandstone, Gallup, New Mexico. Sun Ming-Shan, Allen John Eliot), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 3, 265—270 (англ.)

51005. **Изучение основных особенностей китайских каолинов.** Виноградов, Гурник (Zbadanie podstawowych właściwości chińskich kaolinów. Winogradow Leon, Górnik Maria), Szklo i ceram., 1957, 8, № 6, 163—166 (польск.)

Изучение 2 разновидностей китайских каолинов (К) показало, что восьмерки из седлецкого К имеют в сухом состоянии $\sigma_{р\ зр}$ (*кг/см²*) 3,34, а из китайских К I 1,12, II 1,56; при добавке 40% отощителя (песка) $\sigma_{разр}$ (соответственно): 2,04, 1,04 и 2,08, т. е. у седлецкого К $\sigma_{разр}$ при отощении падает, а у китайских К возрастает или остается почти без изменения. Усушка чистых К равна соответственно (в %): 7,10, 9, усадка в обжиге 15, 17, 16. Было изготовлено 4 пробных фарфоровых массы с 25—50% китайских К, 25% кварца и с добавками 25% седлецкого К или 10% польской связующей глины. Наилучшие результаты дала масса следующего состава (в вес.%): седлецкий К 25, китайский К 25, полевой шпат скандинавский 25, кварц 25, с добавкой 5% (сверх 100%) гумусовых в-в. Приведены некоторые особенности рекомендуемого технологич. процесса при использовании китайских К: а) дробление К на бегунах до 0,5—1 *см*; б) совместный помол К с отощителями. Рекомендована добавка в фарфоровые массы 10% польской пластичной глины. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 75017.

С. Глебов

51006. **Ганит и его огнеупорные свойства.** Кайнарский И. С., Сидоров Н. А., Огнеупоры, 1958, № 1, 19—23

Приводятся результаты исследования цинкоглиноземистой шпинели (ганит), характеризующейся огнеупорностью выше 1910°. Установлено, что термич. стойкость спекшегося дисперсного ганита небольшая, из зернистых же масс — высокая. Дополнительная усадка при 1700° образцов из зернистых масс, обожженных при 1550°, небольшая и незначительная у образцов, изготовленных из дисперсных масс с добавкой TiO_2. Хорошо спекшийся ганит не обнаруживает деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* при 1700°. Ганит стоек к воздействию расплавленных Al, Zn, Sn и Pb и окислов NiO, CoO и MgO; он незначительно пропитывается железной окалиной до 1600°, достаточно стоек к воздействию силикатных шлаков при 1005—1600°. Ганит пропитывается без разрушения расплавленными Cu и Ni, разрушается Fe, также окислами SiO_2, CaO и MnO_2; Na_2O и K_2O пропитывают и интенсивно разрушают ганит со значительным увеличением его в объеме. Как огнеупорный материал ганит может быть использован до т-ры ~1500° в окислительной среде. Обладая высокой прочностью ($\sigma_{сж}$ 8000—8500 *кг/см²*, $\sigma_{изг}$ 450—550 *кг/см²*) и твердостью 55—85 по Роквеллу, ганит может быть использован в качестве нагрузочных деталей при испытании на прочность огнеупорных материалов при высоких т-рах.

Г. Масленникова

51007. **Диатомит.** Коржинек (Křemelina v našem národnim hospodářství. Kořínek L.), Stavivo, 1957, 35, № 6, 240—242 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведена физ. и хим. характеристика диатомитов (Д) ряда месторождений Чехословакии, содержащих (в %): SiO_2 65—85, Al_2O_3 3—20, а также Fe_2O_3 15—45. Д используется для изготовления изоляционных материалов смешением его с опилками. Обожженный и раздробленный Д используется как заполнитель в цемент и известь при изготовлении на штамповочных прессах досок (200 × 25 × 6,5; 108 × 28 × 3—6 *см*) и блоков размером (49 × 24,5 × 24,5 *см*) для наружной кладки и 49 × 24,4 × 14 *см* для внутренних перегородок. Разрабатываются вопросы использования Д при изготовлении панелей размером 300 × 150 × 20 *см* весом в 700 *кг*, имеющих σ по высоте 40 *кг/см²*. В тепловом отношении эти панели соответствуют кирпичной стенке толщиной в 120 *см*. По морозостойкости они отвечают требованиям стандарта. Ведутся также работы в направлении использования Д для изготовления фильтров, контактных и др. материалов.

Д. Шапиро

51008. **Исследование пенининских андезитов и их кислотостойкость.** Козловский (Badania andezytów pienińskich oraz ich własności kwasoodpornych. Kozlowski Stefan), Mater. budowl., 1958, 13, № 1, 9—21 (польск.)

Обзор. Библ. 31 назв.

См. также: Методы определения свободного кристаллич. кремнезема 49865

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

51009. **Измерение растяжения технического фарфора. Сообщение с завода выключателей фирмы Сименс — Шукерт.** Пикард (Dehnungsmessungen an technischen Porzellanen. Mitteilung aus dem

Schaltwerk der Siemens — Schuckertwerke AG. Picard K.-H.), Ind. Elektron., 1956, 4, № 1, 3—12 (нем.)

Описывается методика измерения деформаций при растяжении ε_p, сжатии $\varepsilon_{сж}$, изгибе $\varepsilon_{изг}$, кручении φ и модулей упругости E и сдвига G фарфоровых ребристых изоляторов для высоковольтных выключателей с помощью стандартных растягивающихся измерительных полос (П) сопротивлением 600 *ом* или 300, для случая компенсационного включения, наклеиваемых спец. клеем на шероховатый участок 6×8 *мм* тела изолятора. Для измерения ε_p из середины опорного изолятора, концы которого заармированы в металлич. фланцы, вышлифовывается цилиндр длиной 147 *мм* с конич. переходами к фланцам. Изолятор укрепляется тросом к шкиву мотора. П наклеиваются на внешнюю поверхность цилиндра в 6 точках по окружности. Для устранения действия изгибающего момента наклеиваются дополнительно диаметрально противоположно 2 полосы. E составил 562 000 *кг/см²*. Для измерения $\varepsilon_{изг}$ и E П наклеиваются между крыльями изолятора. Для определения φ и G две П наклеиваются под углом 45° к оси вращения изолятора. Максимум φ изоляторов составил 1°; $G = 250\,000$ *кг/м²*. Н. Маракуева

51010. **К вопросу определения модуля упругости керамических изделий при высоких температурах.** Алексеев Н. С., Сб. научн. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1957, вып. 10, 250—256

Приводятся результаты определения модуля упругости при высоких т-рах на образцах-призмах размером $190 \times 12 \times 6$ *мм*, изготовленных из кислотоупорных глинисто-шамотных масс с различной степенью отощения, с различным гранулометрич. составом шамота, а также с добавками миасского талька от 6 до 24% и каолина глуховецкого от 5 до 20%, которые вводили за счет соответствующей замены глины. Состав исходной массы (в %): глины 80, шамота 20. Образцы были изготовлены пластич. способом и обожжены до 1250° с выдержкой при конечной т-ре в течение 3 час. Модуль упругости определяли по величине деформации образца при изгибе по схеме балки, свободно лежащей на 2 опорах, расстояние между которыми составляло 120 *мм* с сосредоточенной нагрузкой посредине. Нагрузки прилагали последовательно весом 0,5; 1; 2; 3 и 4 *кг*. Деформацию определяли с помощью индикатора с точностью 0,001 *мм*. При последовательной нагрузке определение деформации производили в интервале т-р 20—800° через каждые 100°. Установлено, что величина модуля упругости всех опытных масс с повышением т-ры испытаний возрастает на 30—50%. Относительное упрочнение образцов при высоких т-рах возрастает с увеличением содержания в массе кремнезема. При укрупнении зернового состава шамота за счет уменьшения содержания в нем мелких фракций модуль упругости понижается. В интервале т-р 700—800° отмечено понижение значений модуля упругости на 10—20%, связанное с проявлением способности керамич. материалов к пластич. деформации. Г. Масленникова

51011. **Редкие земли в керамике. Часть II.** Левин (Rare earths in ceramics. Part II. Levine Sidney), Ceramic Age, 1957, 70, № 3, 36 (англ.)

Футеровки печей и тиглей из сульфидов редких земель окиси и карбида тория показали хорошие рабочие качества в условиях высоких т-р. До т-р 1800° тигли из сульфидов Th и Ce равноценны, но при т-рах свыше 1800° Th_2S_3 является более стойким и менее летучим нежели Ce_2S_3. Тигли из 98% ThO_2 и 2% ZrO_2 изготовляются методом литья или сухим прессованием в стальных матрицах под давл. 1240—2110 *кг/см²*; при прессования для связки применяются хлорированный воск (Carbowax). Обжиг тиглей производится при 1800°. Практически эти тигли являются не пористыми с плотностью в пределах 9,55—9,75. Тигли из сульфидов Th изготовляются сухим прессованием в стальных матрицах под давлением в пределах 3570—7040 *кг/см²*. Во избежание окисления сульфидов их предварительный помол в шаровой мельнице производится в инертной газовой среде (пропане) и мокрый помол производится в смеси эфира с цетиловым спиртом. По улетучивании эфира молотый материал гранулируется пропуском через соответствующие сита. Из фарфоровидных составов в тройной системе $MgO — BeO — ThO_2$ отмечается следующая эвтектика: 5 MgO, 10 BeO, 1 ThO_2 с т. пл. 1797°, обладающая при 982° $\sigma_{изг}$ приблизительно в пределах 900—1120 *кг/см²*. Торцевые фарфоровые изделия пригодны для использования при высоких т-рах, где не требуется термостойкость. Из других применений Th следует указать изготовление содержащих карбиды Th, Hf и Zr глазурей для покрытия угля и нагревательных элементов из ThO_2 для т-р свыше 2000°. Приводится таблица т-р плавления соединений Th, Ce, La, Sm, Sc, Y, плавящихся свыше 1800°. Библ. 8 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 18631. С. Туманов

51012. **О компонентах керамического топлива (для реакторов).** Кубота Харуо, Гэнсирёку хацудэн, Nucl. Power, 1957, 1, № 3, 8—15 (японск.)

51013. **Применение нефелинового метода в электрофарфоровых массах.** Обершмидт (The use of nepheline syenite in electrical porcelain bodies. Oberschmidt Leo E., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 12, 464—465 (англ.)

Излагаются результаты обжига 5 опытных электрофарфоровых масс общего состава: 32% букингемского полевого шпата, 20% кремня, 29% каолина Георгия, 24% жирной глины из Кентуки, в котором полевой шпат последовательно заменялся нефелиновым сиенитом. Приводится хим. состав нефелинового сиенита и букингемского полевого шпата. Низшую т-ру спекания до 0% пористости показала масса Д. Временное сопротивление ее изгибу в воздушно-сухом и обожженном состоянии равновелико нормальной полевошпатовой массе. С. Туманов

51014. **Влияние минерализаторов на процесс формирования фарфорового черепка.** Свириденко В. А., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 80—90

Исследовано влияние 1%- и 2%-ных добавок фтористого лития и углекислого магния на процесс формирования фарфорового черепка в зависимости от состава массы и т-ры ее обжига. Исходный состав массы (в %): каолин, 34,60; глина, 10,7; полевой шпат, 25,7; кварц, 28,99. Обжиг образцов производился в лабор. пламенной печи с выдержкой при конечной т-ре в течение 4 час. Определены физ.-мех. свойства обожженных образцов, а также проведен их петрографич. анализ на прозрачных шлифах с помощью микроскопа МП-3. Установлено, что введение в массу LiF способствует образованию большего кол-ва стеклофазы по сравнению с исходной массой и при более низких т-рах. При 1%-ной добавке максимум кристаллизации достигается при т-ре обжига 1250°. При этом иглы муллита образуют войлокообразную сетку. Увеличение конц-ии LiF до 2% приводит к образованию избыточного кол-ва стеклофазы и при более низких т-рах; при этом отмечается мелкодисперсная кристаллизация муллита. В присутствии $MgCO_3$ модификационные изменения кварца протекают менее интенсивно, чем в присутствии LiF. Введение $MgCO_3$ способствует усилению процесса муллитообразования и не сопровождается увеличением размеров и кол-ва пор. Указывается, что введение в массу 1%-ной добавки LiF и 1%-

и 2%-ной добавки $MgCO_3$ позволит снизить т-ру обжига фарфора до 1250—1270° и одновременно в связи с хорошей муллитизацией повысить его физ.-мех. свойства. Г. Масленникова

51015. Новое применение керамики в моторах и трансформаторах. Терри (New uses for ceramics in motors and transformers. Terry Jack H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 12, 454—456 (англ.)

В настоящее время для нужд авиационной пром-сти сконструированы спец. маломощные моторы и трансформаторы, удовлетворительно работающие при т-рах свыше 500° в условиях ядерной радиации. Для прочного закрепления слюдяной обкладки на проволочной обмотке магнита применяется твердеющий на воздухе керамич. цемент, затем весь трансформатор покрывается слабо поглощающей нейтроны керамич. оболочкой, в состав которой не вводится соединений B, Co и др. металлов с высокопоглощающей способностью к радиации. Керамич. покрытие служит для тепловой изоляции и защиты от коррозии, является термостойким и стойким к вибрации. Приводится следующий состав этого покрытия (в вес. ч.): фритты 100, Al_2O_3 10, Cr_2O_3 1,5, NiO 0,5, бентонита 1, $NaNO_2$ 0,25, H_2O 45. Состав фритты (в %): SiO_2 59,1, BaO 12,8, CaO 12,6, ZnO 3,2, TiO_2 4,7, P_2O_5 1,6, Al_2O_3 3,3, Na_2O 1,7, F_2 2,2. Шихта размалывается и пропускается через сито 325 меш с остатком в 5%. Покрытие наносится окунанием или аэрографом. Сушка производится при 125° и обжиг при 800°. Керамич. покрытие применяется также и в герметически защищенных трансформаторах. Эти трансформаторы полностью погружаются в защитную огнеупорную керамику состава (в вес. ч.): MgO 2,5, SiO_2 1, $AlPO_4$ 1, перед заливкой трансформаторы подвешиваются в ящики из нержавеющей стали. С помощью вибрации огнеупорный цемент равномерно распределяется внутри сосуда и затем затвердевает в твердую массу. По затвердевании трансформатор в течение 20 мин. нагревается при 125°. Отмечаются большие потенциальные возможности дальнейшего расширения области применения защитных керамич. покрытий.
С. Туманов

51016. Значение и использование титановой керамики. Шварцбах (Význam a použití titaničité keramiky. Schwarzbach Jiří), Sklár a keramik, 1958, 8, № 1, 13—15 (чешск.)

Приведены известные данные о электрич. свойствах керамики на основе TiO_2, $MgO \cdot TiO_2$, $CaO \cdot TiO_2$, $SrO \cdot TiO_2$, $BaO \cdot 4TiO_2$ и $BaO \cdot TiO_2$ (ε, $Tg\delta$ и температурный коэф. ε). Титановая керамика (ТК) на основе титанатов с различными добавками, целью которых является главным образом изменение температурного коэф. диэлектрич. константы ε в желательном направлении, используется в основном в качестве диэлектрика в конденсаторах (К). Титанаты Ba обладают сегнетоэлектрич. свойствами, и их ε зависит, кроме того, от напряжения приложенного электрич. поля. Емкость сегнетоэлектрич. К меняется нелинейно в зависимости от приложенного напряжения, почему они называются нелинейными К и используются как диэлектрич. усилители (до млн. раз) и частотные умножители. Приведены технич. данные о свойствах ТК Чехословакии: рутилит (I), стабилит B 60 P (II), стабилит B 50 N (III), стабилит KN PO (IV), стабилит K 50 N (V) и пермитит 2000 (VI) (соответственно **I, II, III, IV, V, VI**): хим. состав TiO_2 + глина, $MgTiO_3$, $MgTiO_3 + CaTiO_3$, $BaO \cdot 4TiO_2$, $BaO \cdot 4TiO_2$ + добавки, $BaTiO_3$ + добавки; ε 90, 17, 20, 38, 36, 2000; пробивное напряжение (в *кв/мм*) 15, 20, 20, 15, 15, 4; $Tg\ \delta \cdot 10^4$ 10, 5, 5, 8, 8, 250.
С. Глебов

51017. Об использовании керамики с высокой диэлектрической проницаемостью. Часть III. Пруэтт (How can high dielectric constant ceramics be used? Part III. Pruett Harry G., Jr), Ceramic Ind., 1957, 68, № 4, 159, 192 (англ.)

Современные керамич. конденсаторы (для компенсации изменений т-ры в резонансных контурах) могут быть получены с большими интервалами значений положительных или отрицательных температурных коэф. емкости (ТКЕ), напр. от +100 до —5600 ч. на 1 млн/ /град. Материал конденсатора с положительным ТКЕ (от +100 до 0) имеет диэлектрич. проницаемость (ε) от 6 до 30, с отрицательным ТКЕ — от 19 до 800; их емкость колеблется от 0,3 до 3000 *ммф*. Применение таких конденсаторов дает возможность иметь в контуре минимум потерь и их постоянство. Второй класс диэлектриков-конденсаторов имеет высокую ε и дает возможность сконцентрировать большую емкость в небольшом объеме; в нем кривая т-ра — емкость нелинейна. Такие материалы используют для преобразования частот от звуковых до ультравысоких радиочастот; их ε находится в интервале 250—10 000. Характеристики старения керамич конденсаторов предсказываются из свойств материала. Возможно получение керамич. диэлектриков с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами. Часть II см. РЖХим, 1958, 1983.
А. Черепанов

51018. Новые керамические материалы с высокой точкой плавления. Трёбст (Neues keramisches Material mit hohem Schmelzpunkt. Troebst C. Ch.), VDI-Nachr., 1958, **12**, № 2, 2 (нем.)

Американской фирмой Corning Glas-Werke разработана серия керамич. материалов под общим названием пирокерам, характеризующихся высокой т-рой плавления (до 1350°), уд. в. 2,59—2,62, высокой твердостью, большей, чем у гранита, высокими прочностью на изгиб, термостойкостью, кислотоустойчивостью. Изделия из этих материалов находят широкое применение в различных отраслях техники — от обтекателей в ракетостроении и авиации до косметич. баночек и огнеупорных плиток.
Г. Масленникова

51019. Керамика фирмы Arthur D. Little. Флинт, Махади, Иссероу (Ceramics at Arthur D. Little, Inc. Flint E. P., Mahady Virginia M., Isserow Saul), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 6, 214—219 (англ.)

51020. К вопросу о горячем пароувлажнении грубокерамических формовочных масс. Тор (Zur Heißaufbereitungsfrage der Rohstoffe in der Grobkeramik. Thor Paul), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 9, 313 (нем.)

Сообщается об увлажнении глиняной массы путем подвода пара непосредственно в ленточный пресс. См. также РЖХим, 1958, 29536.
Л. Плотников

51021. Опыты обработки поверхности кирпича полисилоксанами. Эклинд (Versuche über die Behandlung von Ziegel-Außenflächen mit Silicon-Präparaten. Eklind Ake), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 15, 507—510; Transl.-«Tegel», 1956, № 5 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 55084.

51022. Практические средства предотвращения выцветов на кирпиче. Планье (Practical methods for preventing stained brick. Planje T. J.), Ceramic Age, 1957, 70, № 1, 30—33 (англ.)

Основными составляющими, содержащимися в выцветах (В), являются Ca, S, Mg, Na, K, Li (расположены в убывающем порядке). Следы V, Fe, Mo, Cr, Ni, Cu в В придают им ту или иную окраску. Однако основные составляющие действуют в качестве разбавителей и также влияют на окраску, в связи с чем доминирующей окраской В является белый цвет. Наиболее эффективным средством предотвращения В является введение в шихту флюсов, способствующих образованию в кирпиче стеклофазы. Наиболее дешевыми среди них являются плавиковый шпат (ПШ). Прове-

денные исследования показали, что глины, с точки зрения влияния ПШ на В, могут быть подразделены на две группы: плотноспекающиеся глины гидромусковитной разновидности (I) и неспекающиеся каолинитовые глины (II). В случае I величину В можно регулировать степенью остекловывания; у большинства глин этой группы В могут быть устранены, если водопоглощение обожженных кирпичей < 8%. Даны кривые влияния добавки ПШ (до 4%) на величину водопоглощения при обжиге при конусах 04—9; при обжиге при конусах от 04 до 3 с увеличением кол-ва ПШ водопоглощение уменьшается, при конусах > 3 происходит обратное явление. Установлено, что введение ПШ в I обеспечивает получение кирпичей, не дающих В, обжигаемых при более низких т-рах, чем без добавки ПШ. В случае II аналогичные кривые показывают, что для предотвращения В необходимо вводить большие кол-ва ПШ и вести обжиг при относительно высоких т-рах. Каждой разновидности глины соответствует определенное оптимальное содержание ПШ и т-ра обжига. Поэтому весьма важно обеспечить равномерное распределение ПШ в изделии. С этой целью ПШ следует вводить в шихту в тонкодисперсном состоянии, для чего в настоящее время выпускается ПШ зернистостью 325 меш. См. также РЖХим, 1957, 77734.

В. Злочевский

51023. **О некоторых особенностях низкоглиноземистого кирпича. Мори, Садао, Хаяси Такэси,** Тайкабуцу корё, Refractories, 1957, № 38, 107—110 (японск.)

51024. **Морозостойкость черепицы в лабораторных условиях и на практике. Амрейн** (Die Frostbeständigkeit von Dachziegeln im Frostkasten und in der Praxis. Amrein E.), Schweiz. Tonwaren — Ind., 1957, **60**, № 8, 3—12; Ziegelindustrie, 1958, **11**, № 1, 8—11 (нем.)

Описаны методы, применяемые для испытания черепицы на морозостойкость в спец. камерах, с помощью дилатометра, в холодильных р-рах. Указана совпадаемость данных, полученных этими методами. Приведены данные трехлетних испытаний различных видов черепицы в естественных условиях и сравнение их с данными, полученными в камерах, а также указаны основные факторы, влияющие на морозостойкость черепицы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 8699.

С. Панич

51025. **Успехи в автоматизации производства керамических плиток. Шлегель** (Fortschritte zur Automatisierung der Herstellung keramischer Platten. Schlegel Walter), Keram. Z., 1957, **9**, № 10, 526—529 (нем.)

Описана технология произ-ва облицовочных плиток, при которой автоматизированы процесс подготовки пресс-порошка, формовка, сушка, бисквитный обжиг, шлифовка, глазурование и обжиг глазурованных плиток. С включением в технологич. нитку распылительной сушилки упрощается процесс подготовки пресс-порошка, исключается из нее ряд агрегатов, требующих ручного труда (фильтр-пресс, сушилка для коржей, дробилка, бегуны и ряд горизонтальных и вертикальных транспортирующих механизмов). По такой же схеме может быть автоматизировано произ-во плиток для полов. Представлены фото отдельных элементов автоматич. линии и технологич. схемы произ-ва облицовочных плиток.

Д. Шапиро

51026. **Сокращение времени сушки в туннельных сушилках. Вахек** (Skrátenie sušenia v tunelových sušiarňach. Vachek Jaroslav), Stavba, 1958, 5, № 1, 17—18 (словацк.)

Описана конструкция противоточных туннельных сушил (ТС) системы «Керазонт» для сушки пустотелого строительного кирпича 290 × 140 × 65 *мм* на з-де Дреновска Нова Весь (Чехословакия). ТС имеет 10 каналов 1720 × 2700 *мм*, длиной 78 *м* каждый; канал вмещает по 48 семиполочных вагонеток. Отопление ТС производится теплым воздухом от обжигательных печей, подогреваемым паровыми радиаторами. Т-ра входящего в ТС воздуха 80—90°, выходящего 30—35° при относительной влажности 95%. Особенностью ТС является наличие двух вентиляторов — нагнетающего и отсасывающего; 1-й подает воздух под колеса вагонетки на ее выходе из ТС, а 2-й отсасывает увлажненный воздух также из под колес вагонетки на ее входе. Благодаря этому сушка изделий происходит равномерно по высоте вагонетки и без брака; влажность изделий, поступающих в ТС, 25%, выходящих 2—3%. Приведены кривые сушки по длине канала. На первой трети длины кирпич лишь прогревается, на второй начинается сушка, а интенсивная отдача воды происходит на последней трети канала. Производительность сушила 120 000 шт. кирпича в сутки, срок сушки 24 часа.

С. Глебов

51027. **Кольцевая печь для обжига кирпича с отодвигающимся перекрытием. Линхарт** (Cihlářská kruhová pec s odsuvným stropem. Linhart J.), Stavivo, 1958, **36**, № 1, 6—7 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Предлагается заменить применяемые до сих пор сводчатые перекрытия огневого канала перекрытием, состоящим из звеньев, передвигающихся по рельсам.

Из резюме автора

51028. **Туннельная печь для обжига глиняных труб и черепицы. Робсон** (Tunnel kiln firing of clay pipe and drain tile. Robson J. T.), Brick and Clay Rec., 1956, **129**, № 6, 72—73 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 5342.

51029. **Печи, обогреваемые газом, и глазурование пульверизацией на канадском заводе канализационных труб. Шейна** (Gas fired kilns and spray glazing at a Canadian sewer pipe works. Shayna M.), Brit. Clayworker, 1958, **66**, № 789, 290—293 (англ.)

Описывается новый з-д в Саскачеване, изготовляющий остеклованные канализационные трубы и футеровку дымовых труб диам. до 61 *см*. Г. Масленникова

51030. **Производство форстеритовых огнеупоров с использованием серпентина и дунита в качестве сырья. Часть I. Разработка огнеупорных составов на основе серпентина и дунита. Рао, Муртхи, Сингх** (Production of forsterite refractories using serpentine and dunite as raw materials. Part I. Development of suitable refractory compositions using serpentine and dunite as raw materials. Rao M. Ramakrishna, Moorthy V. K., Singh Rabindra), Trans. Indian Ceram. Soc., 1957, **16**, № 2, 57—75 (англ.)

51031. **Химико-минералогическое исследование термостойкого магнезитового огнеупора на шпинельной связке, работавшего в своде мартеновской печи. Тан Бин-юй, Чэнь Сянь-цю, Тан Хаожань, Е Фу-хань,** Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 20, 633—635 (кит.)

51032. **О применении огнеупорных материалов Часть I. Дальмау-Кастельс** (Consideraciones fundamentales sobre el empleo de los materiales refractarios. I. a parte. Dalmau Castells Luis), Acero y energia, 1957, **14**, № 84, 37—51 (исп.)

51033. **Об упрочнении огнеупорного черепка добавлением в его состав талька. Цапп** (Über die Verfestigung des Feuertonscherbens durch Specksteinzusätze. Zapp Friedrich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, **8**, № 7, 252—256 (нем.)

Уплотнение огнеупорного черепка с добавками талька возможно, когда последний вводится или за счет шамота, или добавляется к составу. При увеличении прочности на 50% усадка достигает больших размеров,

при увеличении прочности на 30% усадка незначительна. Подбором соответствующего кол-ва шамота и его гранулометрии можно прочностные характеристики еще более увеличить в пределах 5—25%. Увеличивая плотность, механич. прочность и коэф. расширения, добавка талька придает окраске огнеупора темный цвет и снижает его термостойкость. В качестве ангоба к основной массе без талька или с очень небольшим кол-вом талька применяется следующий состав (в %): глинистого в-ва 45, полевого шпата 30, кварца 15 и для масс с высоким содержанием талька и низким коэф. расширения (в %): глинистого в-ва 55, полевого шпата 30, кварца 15. В качестве белозамутненных глазурей на SK — 9/10 (1280—1300°) пригодны глазури для мягкого фарфора с 7,5% $ZrSiO_4$, особенно полевошпатовые, доломитовые глазури с 0,3—0,4 мол. ч. K_2O или с следующим соотношением окислов: (0,3 K_2O, 0,3 CaO, 0,2 ZnO, 0,3 MgO) · 0,5 Al_2O_3, 4 SiO_2. Без замутнителя получается окраска слоновой кости. Начало см. РЖХим, 1957, 77720. С. Туманов

51034. Последние достижения керамики. 2. Испытания керамических резцов. Де-Грот. 3. Сравнительное испытание керамических и карбидных наконечников для резцов. Смит, Хелмел (Progress report on ceramics — 2. Extensive test runs reported. De Groat George H., 3. More test runs with ceramics versus carbides. Smith B. D., Helmel F. L.), Metalwork. Product., 1957, **101**, № 8, 329—332; № 9, 369—371 (англ.)

2. Опыты с применением диамонита для обработки металлов и др. материалов показали, что глинозем как резцовый материал обладает по сравнению с другими многими преимуществами и позволяет увеличить скорость обработки, но и он имеет ряд недостатков, из которых основными являются его хрупкость и малая стойкость к удару. Изменением формы резца, его закрепления в суппорте, а также достижением большей гомогенности в его структуре удалось значительно смягчить указанные недостатки. Дается описание нового суппорта для керамич. резца (диамонита C) и приводится сравнительная таблица скоростей вращения и глубин подачи резца в 1 мин. при обработке различных материалов. С. Туманов

3. Приведены графики и таблицы сравнительных испытаний 6 образцов керамич., 2 стандартных карбидных резцов и 1 высокотитанистого карбидного на токарном станке при обточке углеродистой стали, твердостью 180—190 по Бринеллю; скорость резания 120—365 *м/мин*, подача 0,375 *мм/об*, глубина резания 0,75 *мм*. Все резцы доводили до одинакового износа (0,38 *мм*) и определяли вес удаленной стружки. 3 вида испытанных керамич. резцов по сроку службы и объему снятого металла оказались в 2—10 раз лучше стандартных карбидных, высокотитанистого карбидного и др. керамич резцов. Недостатком керамич. резцов является выкрашивание, но меньшее, чем у керамич. резцов прежнего изготовления. Часть I см. РЖХим, 1958, 8733. Н. Згонник

51035. Использование керамики в современной промышленности. Хем, Хук (Ceramics. Haeme Alfred O., Hook Robert T.), Automat. Mach., 1957, **19**, № 2, 41—45 (англ.)

Керамические резцы находят все более широкое применение в технике обработки деталей. Используя известный метод соединения стали со сталью с помощью серебряного припоя, был успешно решен вопрос соединения керамики с металлич. стержнем с помощью цемента и связки при нагреве до 38°. Указывается, что весьма важно выбрать правильную толщину керамич. резца. Необходимо учитывать особенности обрабатываемой детали. Опытным путем показано, что квадратный тип резцов более удачен, чем треугольный. При использовании керамич. резцов необходимо обеспечивать правильную подачу и скорость. Так, слишком низкая скорость или слишком высокая сокращает продолжительность эксплуатации резца. Для большинства деталей она должна находиться в пределах от 400 до 1000 об/мин. Подача от 0,1 *мм* до 0,508 *мм* на круговой оборот и глубина среза от 0,254 до 9,525 *мм* показали наилучшие результаты. Описывается несколько типов керамич. резцов, успешно используемых для обработки деталей. Г. Маслениикова

51036. Испытание абразивной твердости материалов при помощи отпечатка. Гродзинский (Testing indentation and abrasive hardness of hard materials. Grodzinski P.), Industr. Diamond Rev., 1957, **17**, № 199, 106—114 (англ.)

Приведены и проанализированы эксперим. значения микротвердости различных образцов синтетич. сапфира и корунда, измеренной разными методами (Виккерса, Эттингера, Кнопа, двойного конуса Штерн), и их стойкость на истирание при плоском шлифовании и при испытании по методу микроистираемости. Приведены и проанализированы аналогичные данные, относящиеся к различным маркам металлокерамич. твердых сплавов на основе спекшихся карбидов, в том числе B_4C; сопоставлены данные о стойкости твердых сплавов на истирание методом барабана и методом микроистираемости. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 8735. В. Злочевский

51037. Абразивы. Бос (Abrasives. Bose H. N.), Indian Ceram., 1957, **4**, № 1, 30—34 (англ.)

Описаны применяемые в произ-ве абразивов природные сырые материалы (кварцевые, глиноземистые, гранат, полевой шпат, пемза и др.) и искусств. (корунд, SiC и стальная дробь), а также различные виды употребляемых связок (цемент Сореля, бакелит, шеллак, вулканит, силикат Na, керамич. плавкие и спекающиеся). Н. Згонник

51038. Изготовление и применение режущих инструментов на основе окислов. Ван-дер-Бек, Миквиц, Шейнман (How oxide cutting tools are made and what they do. Van Der Beck R. R., Mickwitz A. W. von, Scheinman L. G.), Ceramic Ind., 1957, **69**, № 6, 113—115, 128, 130—131 (англ.)

Изготовление резцов (Р) из Al_2O_3 на з-де фирмы Ступакова (Латробе, США) ведется горячим прессованием в индукционных печах, где достигается частично ориентированная по отношению к поверхности мелкокристаллич. структура Al_2O_3 с зернами до 10 μ, которая может быть регулируема путем спец. добавок и изменения режима обжига. Образцы 4,2 × 4,2 × × 25 *мм* имеют в среднем $\sigma_{изг}$ 70,5 *кг/мм²*; относительная абразивная стойкость Р в 1,5—2,5 раза ниже, чем у карбидных. Преимущества Р заключаются в доступности и дешевизне сырья; более высокая стойкость при высоких т-рах обработки металлов обеспечивает более точные размеры и чистоту обрабатываемой поверхности. При использовании Р допустимы более высокие скорости резания, снижаются затраты времени и средств. Н. Згонник

51039. Пуск нового завода по переработке глинистых сланцев. Томанек (Zahájení provozu nového lupkového závodu. Tománek Vladimír), Uhlí, 1957, **7**, № 12, 425 (чешск.)

З-д Горжковец выпускает качеств. шамот. Дробленый сланец обжигают во вращающейся печи при 1400° генераторным газом. На промежуточном складе шамот сортируется. Н. Стефановский

51040. Проблемы на керамическом заводе. Нолд (Diagnosing clay plant problems. Nold Harry), Ceramic Age, 1957, **70**, № 5, 36—39 (англ.)

51041. **Электрофорез в керамической технологии. Валента** (Elektroforesa v keramické technologii. Valenta Ladislav), Sklář a keramik, 1958, 8, № 1, 11—12 (чешск.)

Описаны опыты, проведенные в н.-и. ин-те электрокерамики (Градец-Кралево, Чехословакия) по электрофорезу (Э) фарфоровых и стеатитовых изделий в Pb-формах, толщиной 3 *мм*, диаметром вверху 120, внизу 100 *мм*, высота 100 *мм*. Трехфазный ток 220 *в* выпрямляли при помощи Se-выпрямителя; регулировку первичного напряжения производили автотрансформатором в первичной сети по заданной кривой. До включения тока в Pb-форму наливали фарфоровый шликер уд. в 1,74, содержание H_2O 29,5,%, pH 9,2, вязкость 4,3 сек., т-ра 28°; оптимальная т-ра шликера при Э ~ 30°; при т-ре > 35° вязкость шликера резко возрастает. Катодом служил Pb-керн, диам. 20, длиной 150 *мм*. Внутренность формы смазывали смесью машинного масла и глицерина (75 : 25). Напряжение постоянного тока при Э составляло 30 *в*, плотность 0,003 *а/см²*. Расход мощности на Э одного тигля 4 *в* в 1 час; за 10 мин. удавалось получить черепок, толщиной 30 *мм*, совершенно равномерный и без пузырей. Столь же удачно был проведен Э стеатитовых тиглей. Скорость набора черепка в 3—5 раз больше, чем литье в гипсовые формы. При условии дешевизны электроэнергии Э может дать большую экономию места и времени при литье керамич. изделий по сравнению с литьем в гипсовые формы. С. Глебов

51042. **Причины возникновения «структуры» и способы ее устранения. Кубичек, Подгурский** (Przyczyny powstawania struktury i sposoby jej zwalczania. Kubiczek Kazimierz, Podgórski Roman), Szklo i ceram., 1957, 8, № 6, 168—171 (польск.)

Рассмотрен механизм появления так называемой «структуры» при прессовании пластичных масс через лент-пресс. Основной причиной ее появления является наличие пластинчатых глинистых частиц в пластичных массах; эти частицы ориентируются параллельно скольжению по шнеку и цилиндру лент-пресса и при выходе через мундштук не могут столь прочно соединиться между собой, как остальная масса. Чем больше пластичность массы, тем заметнее структура. Кроме давно известных способов борьбы со структурообразованием (отощение масс, устройство ножей на шнеке и цилиндре лент-пресса, решеток), описано устройство виброрешетки (ВР) из проволоки, помещаемой между концом шнека и головкой лент-пресса. Действие ВР основано на использовании явления тиксотропии пластичных масс. Проходящая через ВР масса совершенно лишена типичной для лент-пресса S-образной структуры (приведены эскиз устройства ВР и фото разрезов массы из пресса без ВР и после прохождения через ВР). См. также РЖХим, 1957, 27703. С. Глебов

51043. **Механизм фильтрования под давлением и литья из шликера. Адкок, Мак-Дауалл** (The mechanism of filter pressing and slip casting. Adcock D. S., McDowall I. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 10, 355—362 (англ.)

Рассматриваются процессы литья из шликера и фильтрования под давлением. В связи с тем, что скорость роста толщины стенки отливки при литье из шликера определяется скоростью обезвоживания глины, высказано предположение об аналогии этого процесса процессу фильтрования под давлением. В этом случае должна существовать зависимость между скоростью отливки и проницаемостью глины, размером частиц ее, уд. весом и вязкостью глиняной суспензии, уд. давлением на форму. Проведенные параллельные эксперименты по литью из шликера и по фильтрованию под давлением глиняной суспензии подтвердили правильность высказанной гипотезы об аналогии этих процессов. Это опровергает существовавшее ранее убеждение, что глиняные или керамич. суспензии обладают спец. колл. свойствами, которыми и определяется рост толщины отливки на стенках формы. Найдено ур-ние, дающее колич. соотношения между скоростью отливки (скоростью образования слоев глины) при литье из шликера и уд. поверхностью твердой фазы глиняной суспензии, ее уд. весом, т-рой и давлением, применимое и к процессу фильтрования глиняной суспензии под давлением и основанное на ур-нии Козени-Кармана. Ур-ние имеет следующий вид: $L^2/T = 2Pg\varepsilon^3/[5S^2\mu(y-1)(1-\varepsilon^2)]$, где L — толщина слоя глины, T — время отливки, P — давление, g — ускорение силы тяжести, ε — пористость, S — уд. поверхность твердой фазы, μ — вязкость жидкой фазы, y — объем суспензии, содержащий объем $(1-\varepsilon)$ твердых частиц. Т. Малиновская

51044. **О разжижении шликеров из силикатных глинистых и прочих минералов. Диц, Гауглиц, Швите** (Verflüssigung von Schlämmen silicatischer Tonminerale und anderer mineralischer Schlämme. Dietz K., Gauglitz R., Schwiete H. E.), Angew. Chem., 1957, 69, № 22, 712 (нем.) См. РЖХим, 1958, 11940.

51045. **Керамические материалы с точными размерами. Часть 2. Камефоро, Станислав** (How ceramics can be shaped to precision tolerances. Part 2. Comeforo J. E., Stanislaw T. S.), Ceramic Ind., 1956, 67, № 5, 108—113 (англ.)

Обзор работ, посвященных исследованию возможности получения керамич. изделий, имеющих очень точную форму и размеры. В настоящее время в керамич. пром-сти стало возможным изготовление изделий с допусками ±0,025 *мм*, ранее считавшимися недостижимыми. Рассматривается технология получения керамич. изделий с малой огневой усадкой, формуемых методом двустороннего сухого прессования. При одностороннем прессовании керамич. диски в процессе обжига коробятся из-за неравномерности распределения давления прессования. Этот дефект тем больше, чем толще деталь. Приготовленная шихта должна быть физически и химически однородной, так как ее свойства оказывают влияние на заполнение формы, на плотность сырца и на срок службы пуансона. При помоле сырьевых материалов в шаровой фарфоровой мельнице добавляют в качестве связки и смазки воск в водн. эмульсии и стеараты Mg. Общее кол-во примесей от мельницы и мелющих тел не превышает 0,5% для высокоглиноземистых составов. Сушка шликера после помола проводится вначале при низкой т-ре, для испарения воды, а затем при т-ре, превышающей т-ру плавления воска, вследствие чего последний, растекаясь, покрывает собой высушенный порошок. Если бы эта 2-я стадия сушки не производилась, то масса получалась бы рыхлой и легкой, не гранулировалась и расслаивалась бы при прессовании. Слишком высокая т-ра сушки вызывает разложение органич. добавок и потерю ими связующих и смазывающих свойств. С помощью спец. кругов оказалось возможным шлифовать твердую, хрупкую керамику с низкой теплопроводностью, при этом размеры получаемых изделий выдерживаются с точностью ±0,0025 *мм*, а параллельность плоских граней до ± 0,012 *мм*. Сферич. поверхности изделий, имеющих диаметр до 100 *мм*, шлифуются алмазом с точностью ±0,012 *мм*. В последнее время получил распространение новый метод резания и сверления керамики с помощью ультразвука. Обычная частота, применяемая для резания керамики, составляет 20—30 килоциклов. Скорость удаления материала зависит от

амплитуды инструмента, размеров частичек и типа абразива, состава материала наконечника режущего инструмента и состава обрабатываемой керамики. Этим методом можно легко получить любую форму изделия, недоступную при шлифовке алмазом. Недостаток метода: размеры применяемого инструмента ограничены. Напр., максим. размер диска, который может быть удален с керамич. детали на одну операцию, равен 38 *мм*. Миним. диаметр высверливаемого отверстия достигает 0,4 *мм*. Ультразвуковые машины применяются также в керамич. лабораториях для формования карбидных пуансонов и форм для сухого прессования. Библ. 14 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 15198. А. Бережной

51046 П. Метод нанесения металлических электродов на керамику с высокой диэлектрической проницаемостью. Херберт, Бест (Method of applying a metal electrode to a high permittivity ceramic. Herbert John M., Best Peter) [The Plessey Co. Ltd]. Пат. США 2750657, 19.06.56

Метод получения металлич. электрода на однородной спеченной керамике состава (в мол.%): 2 BaO, $2TiO_2$ и 1,0—1,5 MgO состоит в нанесении на сформованную керамику до ее обжига слоя тонкоизмельченного основного металла (Ni, Ta, Fe, Co, Cr, Mn, Nb, V), который при высокой т-ре спекания керамики также спекается, сцепляясь с керамикой без хим. взаимодействия с ней; окончательное спекание обоих слоев осуществляется в инертной газовой среде при полном отсутствии кислорода; при этом керамика при комнатной т-ре остается диэлектриком. Керамику получают методом литья, при этом дополнительной операцией при обжиге является выжигание пластичной среды при невысокой т-ре. Метод получения электрич. конденсатора состоит в приготовлении однородной смеси (I) керамически формующихся материалов состава (в мол.%): 2 BaO, 2 TiO_2 и 1,0—1,5 MgO, обжиге этой смеси, ее измельчении, в получении 1-й смеси смешением I с пластичной средой (II), в получении 2-й смеси смешением II с тонкоизмельченным Ni, в совместном прессовании трех слоев (в последовательности: 2-я, 1-я, 2-я смесь), в нагревании для удаления пластичной среды, в нагревании конечной 3-слойной композиции до высокой т-ры спекания в инертной атмосфере при отсутствии кислорода. При этом керамич. материал остается диэлектриком. Метод получения электрич. конденсатора состоит в приготовлении 1-й смеси смешением пластичной среды с измельченным керамич. материалом состава 2 BaO, 2 TiO_2, 1,0—1,5 MgO, в приготовлении 2-й смеси смешением пластичной среды с тонкоизмельченным никелем, в отливке пленок из смесей 1-й и 2-й, в их послойном наложении и прессовании до сплошного блока, в нагревании блока до удаления пластичной среды, в последующем нагревании блока до высокой т-ры в инертной среде до спекания керамич. и металлич. пленок и их сцепления в монолитный блок. А. Черепанов

51047 П. Новый метод металлизации керамики (Nouvelle méthode de métallisation des céramiques) [Co Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1131284, 19.02.57

Новый метод металлизации рекомендуется для применения к глиноземной керамике с т-рой обжига в пределах 1400—1800°. Он состоит в наложении на изделия слоя пасты из фосфорно-молибденовокислого аммония и окиси молибдена с последующим обжигом в восстановительной среде. Для некоторого снижения т-ры обжига в состав пасты вводятся щел.-зем. окислы или щел.-зем. карбонаты. Приводится следующий состав пасты (в вес. ч.): фосфорно-молибденовокислого аммония 16, окиси молибдена 8, углекислого бария 8, амилового ацетата 40, 10%-ного коллодия 8. Во избежание сублимации MoO_3 рекомендуется обжиг пасты производить при т-ре не свыше 1500°. С. Туманов

51048 П. Метод приготовления огнеупорных керамических масс. Вилькендорф, Кюн (Verfahren zur Herstellung von feuerfesten keramischen Massen. Wilkendorf Ehrhardt, Kühn Eberhard) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1009999, 21.11.57

Предлагается метод приготовления термостойких и шлакоустойчивых масс из тонкоизмельченных огнеупорных материалов (SiC, корунд, шамот или силлиманит). Указанные грубозернистые (3—5 *мм*) огнеупорные материалы смешивают с тонкоизмельченным ($< 0,08$ *мм*) кварцевым стеклом или кристобалитом, которые содержат ~ 5% добавок (B_2O_3, Fe или Fe_2O_3), ускоряющих процессы, протекающие при спекании. Кол-во кварцевого стекла или кристобалита зависит от применяемого огнеупорного материала и может достигать 15%. Приготовленную смесь обжигают для изготовления шамота. Последний смешивают с исходным необожженным материалом и из полученной смеси формуют изделия. Т-ра обжига изделий 1100—1550°. Указывается, что формование изделий можно производить непосредственно из необожженной смеси. В. Кушаковский

51049 П. Производство абразивных изделий. Кузмик, Белл (Manufacture of abrasive products. Kuzmick Joseph N., Bell De Witt) [Raybestos-Manhattan, Inc.]. Пат. США 2780534, 5.02.57

Метод изготовления абразивных инструментов (кругов, дисков, сегментов) на вулканитовой, бакелитовой и других связках из синтетич. смол, заключающийся в том, что для устранения прижогов на обрабатываемых деталях и засаливания рабочей поверхности инструментов в шихту, кроме обычных компонентов, добавляется антимонит Sb_2S_3 или Sb_2S_5 (свободный от несвязанной S) в кол-ве 10—200% от основного кол-ва связки. Сульфиды Sb, плавясь в зоне шлифования при т-ре 550°, окисляются, и SO_2 с парами воды дает H_2SO_3, активно действующую на поверхность отделяемой стружки, а также оказывающую смазывающее действие на поверхность обрабатываемых изделий. Добавка сульфидов Sb повышает производительность и стойкость кругов. Так, круги, изготовленные из следующей шихты (в вес. ч.): электрокорунда № 10—16 800, фенолформальдегидной смолы 50, креозольной к-ты 8,33, фурфурола 16,66, синтетич. фенолформальдегидной пульверизированной смолы 100, антимонита средней крупности 40, криолита 50, при обработке листов нержавеющей стали дали уд. производительность в 4,3 раза выше по сравнению с обычными торговыми кругами. Метод особенно рекомендуется для изготовления резательных кругов, изготовление которых ведется раскаткой шихты в прессформе конич. роликами, с последующим прессованием на гидравлич. прессе. Н. Згонник

51050 П. Абразивные изделия и метод их производства. Херст (Abrasive article and method of making. Hurst Edward) [Rexall Drug Co.]. Пат. США 2780533, 5.02.57

Способ изготовления гибких абразивных инструментов состоит в том, что на тканевую или спец. плетения основу с применением искусств. или животных клеев наносится один слой абразивного зернистого материала, а с обратной стороны для придания гибкости и эластичности изделию наклеивается неабразивный слой губчатой резины достаточной толщины. Н. Згонник

См. также: Вентиляция в керамич. промышленности 50826. Пиро- и пьезоэффект в титанате Ba 49449

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

51051. **О скорости реакций стеклообразования. VII. Зависимость длительности плавления шихты от рода и количества продуктов, образующихся в ней в результате химических реакций. Крёгер, Марван** (Über die Geschwindigkeit der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. VII. Die Abhängigkeit der Einschmelzzeit des Glasgemenges von Art und Menge der durch die Gemengereaktionen gebildeten Produkte. Kröger Carl, Marwan Friedrich), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 6, 222—229 (нем.)

Изучалось влияние присутствия различных двойных и тройных соединений в шихте, а также механич. и термич. способов ее предварительной обработки, на скорость плавления. Шихта составлялась из соды, извести и песка или же из смесей: спека состава $Na_2Si_4O_{13} + CaCO_3$; стекла $Na_2Si_2O_5 + CaO +$ песка; $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 + Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2 +$ песка (в различных соотношениях); $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2 + Na_2Si_2O_5 +$ + песка. Изучалось также влияние предварительного спекания шихты, тонкого помола соды и извести, гомогенизации смеси с помощью тонкого помола и импрегнирования. Последнее состояло в тонком (до ~ 30 μ) помоле шихты, добавлении 30—60% воды и высушивании при перемешивании сначала при 60—80°, затем при 100°. Навески по 10 *г* шихты сплавлялись при 1000—1400° в платиновых тиглях. Определялось время, необходимое для сплавления основной массы шихты и для полного исчезновения зерен кварца. Существенного влияния состава шихты на длительность ее плавления обнаружено не было. Из различных способов предварительной обработки шихты только импрегнирование дало значительное ускорение процесса плавления. Оно позволило достичь плавления стекла при т-ре всего на 20° выше т-ры ликвидуса, т. е. на 170—210° ниже, чем в случае шихты, приготовленной из материалов с зернами технич. крупности. Фактором, определяющим скорость образования стекла, является растворение зерен кварца в расплаве, поэтому измельчение зерен кварца и гомогенизация шихты определяют скорость ее плавления. Часть VI см. РЖХим, 1957, 16268. **Ю. Шмидт**

51052. **Влияние циркония и титана на некоторые свойства силикатных стекол. Безбородов М. А., Качан И. С.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1148—1151

Исследовалось влияние замещения TiO_2 окисью циркония на свойства 66 синтезированных стекол 4 серий. Состав первой серии: $45\ SiO_2\ (30 - x) \cdot TiO_2 \cdot xZrO_2 \cdot 10CaO \cdot 15Na_2O$; в остальных сериях содержание SiO_2 составляло 50, 55 и 65, а сумма $TiO_2 + ZrO_2$ — соответственно 25, 20 и 15, причем содержание ZrO_2 изменялось от 1 до 17%. Установлено, что наименьшей кристаллизационной способностью обладают стекла, содержащие ~ 7—10% ZrO_2. Наибольшей устойчивостью стеклообразного состояния обладают стекла, содержащие $SiO_2 \geqslant 60\%$. Водоустойчивость исследованных стекол почти не зависела от состава; потери в весе колебались от 0,10 до 0,03%. Хим. устойчивость возрастает при взаимной замене окислов в следующем порядке: по отношению к соде $SiO_2 \rightarrow TiO_2 \rightarrow ZrO_2$; к к-те $TiO_2 \rightarrow SiO_2 \rightarrow ZrO_2$. Наиболее устойчивы стекла, содержащие 15—16% ZrO_2. Светопреломление стекол находится в прямой зависимости от содержания ZrO_2 в стекле (показатель преломления при замещении TiO_2 на ZrO_2 понижался с 1,710 до 1,577). Средние коэфф. расширения стекол мало изменяются в зависимости от состава стекол. Введение ZrO_2 повышает т-ру размягчения стекла. Для произ-ва посуды повышенного качества рекомендуется состав $55SiO_2 \cdot 12—13TiO_2 \cdot 8—7ZrO_2 \cdot 10CaO \cdot 15Na_2O$. **А. Полинковская**

51053. **О применении тонкодисперсных материалов в стекловарении. Сильвестрович С. И., Сентюрин Г. Г., Терещенко С. Г.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 279—297

Исследовалось влияние зерен тонкодисперсного кварца и шихты в целом при варке бесщел. и тугоплавких стекол на процессы стеклообразования и осветления. Изучались два типа стекол — боросиликатное стекло пирекс (СП) с т-рой варки в производственных условиях 1600—1620° и кальциево-алюмомагнезиальное стекло (КАС) состава (в %): SiO_2 61,9, Al_2O_3 18,5, CaO 15,4, MgO 4,2, F 4; т-ра варки 1490—1500°. Применение тонкодисперсного песка с размером зерен 20 μ для СП и с размером зерен 105 + 60 μ для КАС при варке в лабор. условиях в тиглях позволило снизить т-ру варки указанных стекол на 150—200° и сократить продолжительность процесса стекловарения. Измельчение всей шихты для КАС, хотя и способствовало активации процесса стекловарения, но в меньшей мере, чем в случае применения в составе шихты тонкодисперсного кварцевого песка. Измельчение шихты в целом для СП не дало положительных результатов, так как при помоле шары и корпус мельницы покрывались твердым окаменелым слоем. При варке указанных стекол установлено, что на процесс осветления влияет кроме таких факторов, как дисперсность шихты, т-ра и продолжительность варки, также хим. состав стекла и шихты. **В. Ришина**

51054. **Контроль шихты и состава стекла. Пул** (Batch and glass composition control. Poole J. P.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1957, 16, № 1, 32—40 (англ.)

Основное требование для получения большого выхода доброкачественной продукции — питание машин однородной стекломассой, в которой содержание основных компонентов колеблется в пределах ± 0,3—0,5%. Состав считается достаточно однородным, если плотность стекла изменяется не более чем на ±0,0002, а т-ра начала размягчения на ±0,25°. Регулярная проверка весов для шихты должна проводиться не реже одного раза в смену. Для анализа шихты достаточно определять кол-во в-в, растворимых в воде и в к-те, и нерастворимый остаток; ускоренный анализ может быть сделан путем определения электропроводности, титрованием щелочей. Для предотвращения расслаивания лучше всего целиком загружать каждую отдельно смешанную порцию шихты в печь. Для текущего контроля стекла рекомендуются непрямые методы определения состава, которые заключаются в быстрых измерениях некоторых физ. свойств стекла. Определения плотности и т-ры начала размягчения стекла позволяют с достаточной точностью рассчитать или определить графически содержание кремнезема, глинозема, щел. и щел.-зем. окислов в стекле. К числу определений, могущих характеризовать состав стекла, относятся: плотность, кривые изменения вязкости с т-рой, показатель преломления, коэф. расширения, упругость, хим. устойчивость, цвет, свиль, мошка или кол-во пузырей. Изложенная программа позволяет, кроме функций контроля, предсказать изменения, которые могут быть вызваны в стекле изменениями в шихте или в технологич. процессе. **Э. Житомирская**

51055. **Зависимость вязкости стекол от нагрузки, температуры и времени в интервале $10^8—10^{13}$ *пуаз*. Часть I. Ватанабэ, Коямa** (The relation of the viscosity of glasses to load, temperature, and time in the range $10^8—10^{13}$ poises. Part I. Watanabe M.,

K o y a m a R.), J. Soc. Glass Technol., 1957, **41**, № 199, T137—T156 (англ.)

Методом удлинения нити изучалось влияние нагрузки, т-ры и времени на скорость удлинения листового натриево-кальциево-кремнеземного и боросиликатного стекол типа «Нонекс» в интервале значений вязкости 10^8—10^{13} *пуаз.* Показано, что зависимость вязкости от времени является характерным свойством не только в области трансформации, но и в области гораздо более высоких т-р. В пределах указанных значений было обнаружено, что на временную характеристику зависимости вязкости, которая дает более низкие значения в начальный период измерений, оказывала влияние приложенная нагрузка, причем эффект становился все более резко выраженным по мере возрастания нагрузки. Чем меньше нагрузка, тем выше первоначальная вязкость и тем длиннее период, в течение которого вязкость изменяется со временем. В боросиликатном стекле вязко-упругое поведение с очень коротким временем релаксации наблюдалось в интервале вязкости 10^8—10^{11} *пуаз.* Время релаксации становилось более коротким при повышенных т-рах. Длительное время релаксации не наблюдается при повышенных т-рах; короткое время релаксации не наблюдалось после предварительной тепловой обработки, напр., выдержки нитей при 600° в течение 20 мин., охлаждения до 400° в течение 5—8 час. и последующего охлаждения до комнатной т-ры. Изменение вязкости со временем приписывается изменению структуры стекла. Из структурных соображений показана зависимость вязкости от нагрузки, т-ры и времени, результаты экспериментов объясняются с помощью теорий, выдвинутых Дугласом и Тулом.

А. Бережной

51056. **Сжимаемость бинарных стекол. Г л а д к о в А. В.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 228—232

Исследовалась адиабатич. сжимаемость стекол бинарных систем $Na_2O - SiO_2$, $ZnO - P_2O_5$, $Na_2O - P_2O_5$ и $Na_2O - B_2O_3$ методом измерения скорости распространения ультразвука. Обнаружены максимумы сжимаемости в областях, соответствующих соединениям: дисиликату натрия, метафосфату цинка и трифосфату натрия. Сжимаемость натриево-боратных стекол при увеличении содержания Na_2O понижается. При повышении т-ры до 250° скорость распространения ультразвука в B_2O_3 резко уменьшается. Это является следствием того, что бор в твердом B_2O_3 находится в более высокой координации, чем в жидком. При добавлении к B_2O_3 окиси натрия координационное число бора понижается с 4 до 3. В остальных изученных системах по мере увеличения содержания металлич. окисла увеличивается деполимеризация стеклообразующего каркаса, что увеличивает сжимаемость. В дальнейшем среди катионов — модификаторов с четверной координацией появляются катионы, занимающие октаэдрич. пустоты, и сжимаемость снижается.

Ю. Шмидт

51057. **Изменение химической устойчивости листового стекла при хранении после обработки его плавиковой кислотой и парафином. Г л е б о в а Т. В., Д е р т е в Н. К.**, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 12—15

Исследовалась хим. устойчивость (XV) образцов стекла (С) круглой формы (диам. 6,56 *см*, толщина 0,263 *см*, общая поверхность 72,83 *см*^{2}), изготовленных из листового С (состав указан). После очистки поверхности образцы обрабатывались HF различной конц-ии (20; 5; 0,5%) в течение 10 мин. с последующим промыванием дистил. H_2O; затем высушивались на воздухе и закладывались на хранение. В таких же условиях хранились необработанные образцы С. Часть образцов после воздействия HF обрабатывалась в парафиновой ванне при т-ре 250° в течение 30 мин. XV определялась методом Милиуса с последующим фотоколориметрированием полученного р-ра натриййодэозина. Результаты приведены в таблице. Установлено, что XV С, обработанного HF, резко понижается при хранении и тем больше, чем выше конц-ия к-ты. Обработка С парафином после воздействия HF не дает заметного эффекта в повышении XV. Уменьшение XV С, обработанных HF и парафином, идет более медленно, чем С, обработанных только HF.

И. Михайлова

51058. **Влияние цезия на светопреломление силикатных стекол. Б е з б о р о д о в М. А., Б о б к о в а Н. М.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 652—655

Приведены результаты исследования 2-, 3- и 4-компонентных стекол состава $R O - SiO_2$; $R_2O - CaO - SiO_2$; $Cs_2O - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, где в первых двух системах в качестве R_2O применялись Li_2O, Na_2O, K_2O и CS_2O. Составы 2-компонентных стекол находились в пределах (в мол. %): SiO_2 80—92 и R_2O 20—8. 3-компонентные стекла содержали (в мол. %): SiO_2 70—80, CaO 5—15 и R_2O 10—20. Светопреломление понижалось в зависимости от введенного щел. окисла в следующем порядке для 2-компонентных стекол: $Cs_2O \to Li_2O \to K_2O \to Na_2O$; для 3-компонентных — $Cs_2O \to Li_2O \to Na_2O \to K_2O$. 4-компонентные стекла синтезировались с применением природного, содержащего цезий минерала поллуцита. Цезий вводился в кол-ве от 2 до 20,6%; отношение $Cs_2O : Al_2O_3$ оставалось постоянным. Во всех исследованных стеклах светопреломление возрастало при повышении содержания Cs_2O. Проведенный расчет показал, что в стеклах сложного состава парц. число окиси цезия является постоянным и равно 1,700; в 2-компонентных же стеклах его величина меняется, а абс. значение значительно выше.

А. Полинковская

51059. **Определение окислов щелочных металлов в баритовом стекле при помощи пламенного фотометра. Г а м е р н и к** (Stanovení kysličníků alkalických kovů v barytovém skle pomocí plamenového fotometru. H a m e r n í k R u d o l f), Sklář a keramik, 1957, **7**, № 10, 309—310 (чешск.)

Автор разработал собственный метод определения K_2O и Na_2O в баритовом стекле при помощи фотометра Цейсса, модель III. Применение этого метода учитывает возможные источники нарушения — влияние линий натрия на калий и наоборот, а также влияние бария и алюминия. Для анализа применялся пламенный фотометр с фильтрами, пропускающими волны длиной 589 *мμ* для Na и 770 *мμ* для K. Пламя создавалось путем сжигания смеси воздух-ацетилен. Подробно описан метод анализа. Пламенный фотометр применялся каждый раз в течение 10 мин. при давлении воздуха 0,3 *атм* и ацетилена 45 *мм* вод. ст. Приведены ф-лы для расчета содержания щелочей в стекле по показаниям приборов и путем сопоставления с эталонными р-рами. Описываемый метод определения окислов щел. металлов в баритовом стекле дает хорошие результаты, он не требует больших затрат времени при миним. расходе химикалий. Анализ 2 параллельных образцов продолжается $2^1/_2$ час. чистого рабочего времени. Этот метод можно применить и к анализу других видов стекол.

О. Брыкин

51060. **Разрушение стекла под действием различных жидкостей и газов. К а л ф** (Fracture of glass under various liquids and gases. C u l f C. J., M i s s), J. Soc. Glass Technol., 1957, **41**, № 199, T157—T167 (англ.)

Изучался процесс разрушения образцов оптич. и листового стекла, находившихся в контакте с 70 различными жидкостями и 4 газами, методом измерения конуса, образующегося вблизи поверхности стекла

при вдавливании в нее стального цилиндра с плоским наконечником диам. 4 *мм*. Энергия разрушения T вычислялась по ф-ле: $T = \omega P^2 \text{Sin}\alpha / 4\pi G R^3$, где α — угол конуса; R — радиус конич. трещины; G — модуль сдвига; P — нагрузка на цилиндр; ω — константа, зависящая от α и от коэф. Пуассона μ. При $\alpha = 68°12'$ и $\nu = 0,25$, $\omega = 7,45 \cdot 10^{-3}$. Было найдено, что α не зависел от влияния жидкостей и газов и являлся функцией только хим. состава стекла. Установлено, что T листового стекла изменялась от 2900 *дн см*$^{-1}$ в контакте с водой до 7800 *дн см*$^{-1}$ в контакте с CO_2. Это находится в соответствии с теорией Гриффитса, согласно которой разрушение твердого тела зависит от его поверхностной энергии. Жидкости, снижающие поверхностную энергию стекла, напр. вода, уменьшают его прочность. При испытаниях стекол в среде газов N_2, NH_3, SO_2, воздуха, силиконового масла и воды, при постоянной нагрузке, был обнаружен рост трещин во времени. Результаты этих опытов указывают на связь между усталостью и понижающим прочность стекла влиянием некоторых жидкостей и газов, находящихся в контакте со стеклом, и зависят от значений их теплот смачивания и адсорбции. Установлено также влияние остаточных напряжений, выражающееся в дополнительном росте трещины после быстрого снятия нагрузки. При кратковременном нагружении и постепенном снятии нагрузки указанного явления не наблюдалось. А. Бережной

51061. **Автоматический регистрирующий дилатометр для измерения термического расширения стекла.** Киси и (Kishii Toru), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 742, 269—272 (японск.; рез. англ.)

Описаны конструкция и принцип действия автоматич. прибора для измерения термич. расширения стекла. Образец длиной 10 *см* и диам. 1,5—2,0 *мм* подвергался нагреванию с постоянной скоростью, причем т-ра непрерывно регистрировалась автоматич. регистрирующим термометром. Показатели расширения образца увеличивались оптич. рычагом, имеющим рабочую длину 5 *мм*, и передавались на следящий механизм, управляющий диаграммой прибора, на которую наносились кривые расширения образца. Описаны результаты измерения трех различных типов стекла. Г. Людмирская

51062. **Электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии. Костанян К. А.**, Изв. АН АрмССР. Сер. физ.-матем. н., 1957, 10, № 4, 237—245 (рез. арм.)

Методика измерения, аппаратура, варка и составы исследованных стекол приведены ранее (РЖХим, 1957, 40502, 1958, 13689). Проводились измерения до т-ры 1200° через каждые 40—50° как при понижении, так и повышении т-ры. Охлаждение и нагревание производилось со скоростью 3—5° в 1 *мин*; расхождений между значениями уд. электропроводностей при повышении и понижении т-ры не наблюдалось. Исследовалась электропроводность промышленных Na-Ca-Mg-Al-SiO_2 стекол в интервале т-р 700—1200° в зависимости от состава. Произведена проверка ф-л для температурной зависимости электропроводности, предложенных ранее Евстропьевым. Предложена ф-ла $\lg\varkappa = a - b/T^n$, где a, b, n — постоянные, T — абс. т-ра; эта ф-ла справедлива в температурном интервале выше и ниже начала агрегации стекол (700—1200°). Для интервала т-р 900—1200° предложена ф-ла $\lg\varkappa = Bt - A$. Библ. 14 назв. И. Михайлова

51063. **Несколько способов анализа дефектов стекла в лабораторных условиях. Цзоу Чжэнь-хуэй**, Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 568—569 (кит.)

Освещаются лабор. методы определения пороков стекла: шлиров, свили, камней. И. Михайлова

51064. **Микроскопическое и рентгеновское исследование механизма коррозионного воздействия расплавленного стекла на пирофиллитовые тигли. Окавара, Омурэ, Мория** (Okawara Susumu, Omure Masaru, Moriya Taro), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 741, 225—240 (японск.; рез. англ.)

Исследовано три материала для изготовления шамотных тиглей: каолинит Розеки (широко распространенный в Японии), диаспор и глинистый материал. Обжиг проводился в течение 1 часа при 1450°. Исследовано воздействие расплавленных стекол составов: $Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ и $Na_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2$ при нагреве до 1200—1400° и выдержке до 3 час. при этих т-рах. Исследованы изменения структуры и кристаллографич. состава испытанных материалов. Ю. Аронсон

51065. **Ускорение варки и выработки листового стекла. Тыкачинский И. Д.**, Стекло и керамика, 1958, № 2, 1—4

Перечислены мероприятия по интенсификации процессов варки и выработки листового стекла (С), позволяющие увеличить выпуск продукции в ближайшее время: повышение т-ры варки С; применение тонкодисперсной шихты; применение хим. ускорителей варки С; ввод в эксплуатацию новых мощностей. И. Михайлова

51066. **Об установке заградительных лодок в печи. Тух И. И.**, Стекло и керамика, 1957, № 6, 8—9

Высказываются соображения, опровергающие выводы статьи Эпельбаума (РЖХим, 1957, 77779). Автор объясняет достигнутое изменение характера температурной кривой на Магнитогорском стекольном з-де не перестановкой лодочки, а увеличением кол-ва горелок с 3 до 4 пар, а также снижением плоской арки с 20 до 5 *см* над зеркалом, что уменьшило сечение в газовом пространстве в 4 раза. Г. Масленникова

51067. **Варка электроколбочного стекла на базе араратских кварцитов. Манвелян М. Г., Мелик-Ахназарян А. Ф., Костанян К. А., Ерзнкян Е. А., Налчаджян С. О.**, Изв. АН АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 5, 89—92 (рез. арм.)

Сварен ряд стекол (С) на основе кварцитов араратского месторождения с добавкой различных кол-в окиси бария и щелочей. Из них выбран состав «Е», который характеризуется следующими физ.-хим. свойствами: коэф. линейного расширения 91×10^{-7}, т. размягч. 565°, термостойкость $\geqslant 125°$, хим. стойкость — IV гидролитич. класс. Расхождение между т-рами, соответствующими вязкости 10^{11}—10^{12} *пуаз*, для С составов «Е» и I составляет 10—12°. Кристаллизационная способность меньше, чем у С состава I и БД-1. Электроколбочное С состава «Е» варилось в опытной полупромышленной электропечи суточной производительностью 1 *т*. Изучалось влияние колебаний в составе кварцитов на качество С. Многократные измерения показали, что коэф. расширения колебался в пределах $89,7 \times 10^{-7}$—$91,7 \times 10^{-7}$, а т. размягч. 558—472°. В результате исследования рекомендован следующий состав «Е» для электроколбочного стекла (в %): SiO_2 68 ± 1,0, Al_2O_3 2,5 ± 0,2, Fe_2O_3 до 0,3, BaO 2,0 ± 0,2, CaO 7,0 ± 0,5, MgO 4,0 ± 0,3, Na_2O 16 ± 1,0. Этот состав позволяет получать электроколбы, отвечающие предъявляемым к ним технич. требованиям. Э. Житомирская

51068. **Горшковые печи и опыт их эксплуатации. Черный** (Panvové pece a zkušenosti s jejich provozem. Černý Josef), Sklář a keramik, 1957, 7, № 10, 307—308 (чешск.)

Описываются опыты по повышению срока службы горшковой печи типа Сименс (12 горшковая) с 1,5 до 4 лет. Дается краткое описание недостатков техноло-

20*

гич. процесса, устранение которых способствует улучшению работы печи. Одним из таких недостатков являлась форсированная варка продолжительностью 10—11 час., при которой печи не выдерживали более 1,5 лет. Наиболее полезна продолжительность варки в течение 12—12$^{1}/_{2}$ час. Особое внимание должно быть уделено соблюдению правильного режима варки стекла, ремонту печи, выемки горшков, смазыванию печи пиропластом, ремонту горелок и выводке печи.

О. Брыкин

51069. Некоторые соображения о теплотехнике стеклоплавильных печей. Кларенбек, Ланге (Enkele aspecten van de warmtetechniek van glassmeltovens. Klaarenbeek F. W., Lange M. H. de), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 39, W. 137—W. 140 (голл.; рез. англ.)

Кратко описаны процессы плавки стекла, даны схемы наиболее распространенных типов стеклоплавильных печей и сделана попытка сформулировать требования, предъявляемые к этим печам. Приведены сравнительные данные из практики эксплуатации промышленных печей и результаты исследования пламени.

С. Иофе

51070. Роль силиконов при формовке стекла. Сингер (Silicones open new era in glass molding. Singer S. J.), Ceramic Ind., 1956, 67, № 5, 82—83, 117 (англ.)

Сообщается о применении силиконов и водорастворимых масел для смазывания формующих элементов стеклоделательных автоматов и машин в произ-ве бутылок. Лучшие результаты получаются в случае комбинации силиконов и водорастворимых масел. Рекомендован рецепт смеси (в *л*): воды 190, силиконовой эмульсии 3,3, растворимого масла 2,2, колл. графита 0,13 и других добавок 0,55.

Н. Павлушкин

51071. Изменение профиля гнутых стекол в процессе склейки. Бронштейн З. И., Костин В. И., Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3(97), 38—40

Проведена работа по усовершенствованию технологич. процесса склейки гнутых стекол для автомашины «Волга», что позволяет устранить явление кривизны в стеклах в процессе склейки. Приведенная технологич. схема не является оптимальной для обеспечения массового выпуска полупанорамных и панорамных автостекол и будет разрабатываться в направлении механизации поточного процесса массового произ-ва гнутых автостекол.

И. Михайлова

51072. Формование, гнутье и огневая полировка стеклянных изделий. Манн (Reforming, bending and fire polishing of glassware. Mann Carl P.), Ceramic Ind., 1957, 69, № 3, 110—113, 154 (англ.)

Описаны методы и оборудование для нагревания и придания желаемой формы стеклянным заготовкам, а также для отжига и огневой полировки стеклянных изделий.

А. Корелова

51073. Пеностекло. Миядзаки, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 739, С210—С214 (японск.)

Приведены физ. свойства пеностекла (ПС). Даны классификация ПС по величине пор и его характеристики как тепло- и звукоизоляционного материала по сравнению с некоторыми другими аналогичными материалами. Кратко описаны технология произ-ва ПС и области его применения. Библ. 3 назв.

М. Гусев

51074. К вопросу о габаритах стеклянного трубопровода. Выкоук (Otázka rozměrů skleněného potrubí. Vykouk Vlastimil), Sklář a keramik, 1957, 7, № 8, 230—232 (чешск.)

Стеклянные трубопроводы отличаются от других высокой степенью гладкости поверхности даже после продолжительной эксплуатации и воздействия химически агрессивных реактивов. Стеклянные трубопроводы при одинаковых показателях средней скорости протекания характеризуются более низкой потерей давления. Потери давления при протекании воды по стеклянному водопроводу были на 42% меньше, чем у чугунных трубопроводов. Приведена классификация стеклянных трубопроводов. Приведен ряд таблиц с указанием размеров диаметров трубопроводов, производимых в различных странах. Рассматривается зависимость между толщиной труб и внутренними напряжениями в них.

О. Брыкин

51075. *Стеклянные водопроводы. Балцар (Skleněné vodovodní potrubí. Balcar Vojtěch), Sklář a keramik, 1957, 7, № 7, 205—208 (чешск.)

51076. Шахтная крепь из стекловолокна. Билик Ш. М., Панов А. Д., Уголь, 1957, № 10, 25—31

Описаны эксперим. работы по изготовлению шахтных стоек из стекловолокнистых анизотропных материалов (СВАМ). Приведены физ.-мех. характеристики СВАМ: зависимость прочности от содержания стекловолокна диам. 6,5, 9,5, 12,5, 14,5, 19,5 μ; зависимость прочности, коэф. Пуассона и модуля упругости от угла между направлением волокон и удлинением при растяжении; прочность на растяжение при различном соотношении продольных и поперечных слоев; сравнительные прочности СВАМ и различных конструкционных материалов (стали, дуралюминия, дерева, текстолитов, гетинакса и дельта древесины). Опытные образцы шахтных стоек из СВАМ изготовлялись в виде намоточных труб, испытание которых производилось при аксиально приложенной сжимающей нагрузке. Прочностные расчеты показали высокую эффективность применения СВАМ в сочетании с другими конструкционными материалами (сталью, чугуном, силумином, бронзой, латунью) для изготовления стоек, верхняков, затяжек, костров, тумб, арочной и кольцевой крепи, крепи из сегментов и блоков, рудничных шпал, а также корпусов вагонеток, клетей, скипов, электропускателей и другого шахтного оборудования. Проведены эскизные разработки и расчеты шахтной крепи из СВАМ. Ставится вопрос о создании крупного произ-ва СВАМ для удовлетворения нужд угольной пром-сти.

С. Иофе

51077. Серия экспериментальных перископов, предназначенных для применения в печах для производства декоративных керамических и эмалированных изделий. Шипли (An experimental cone series designed for use in pottery decorating kilns and enameling furnaces. Shipley L. E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 1, 9—11 (англ.)

Применяемые в настоящее время для контроля низких т-р (до 1000°) перископы (П) показывают значительные колебания в т-рах падения в зависимости от скорости подъема т-ры. Так, П 013 при скорости подъема т-ры 150 град/час падает при 852°, а при скорости 60 град/час при 869°. В целях устранения этого недостатка и ускорения времени нагрева П разработана серия эксперим. перископов (ЭП) для контроля т-р в диапазоне 520—1000° с температурным интервалом падения в 10° и с точностью показания т-р в пределах ±2°. В качестве основного материала для изготовления ЭП была взята боросвинцовая фритта с т. пл. 497°. При проверке ЭП в электрич. печи при разных скоростях нагрева они показали незначительные колебания. Обжиг эмалированных изделий длится всего 10—15 мин., и для его контроля необходимо быстрое падение конусов. С этой целью была изготовлена серия ЭП малых размеров, которые для ускорения нагрева ставились в спец. маленькие металлич. (из инконеля) подставочки.

С. Туманов

51078. **Свойства низкотемпературных эмалей.** Трипп (Properties of low temperature porcelain enamels. Tripp H. P.), Internat. Enamelist, 1958, 7, № 1, 22—23 (англ.)

Т-ра обжига низкотемпературных эмалей (НЭ) 480—730°, обычно 705—730°. Имеются свинецсодержащие и бессвинцовые НЭ. Нанесение НЭ осуществляется обычными способами. Важно подобрать консистенцию грунтового шликера так, чтобы покрытие было равномерным. В качестве заправочных средств применяют пирофосфат натрия, поташ, алюминат натрия. Вместо нитрита натрия для стабилизации шликера рекомендуется бура. Внешний вид покрытий почти не отличается от обычных эмалей. НЭ с т-рой обжига ниже 650° по виду напоминает органич. покрытия. Часто на них появляется «апельсиновая корка», которая не является в данном случае дефектом. Блеск лучше у свинцовых, чем у бессвинцовых НЭ. Устойчивость НЭ по отношению к к-там и к щел. р-рам ниже, чем у обычных эмалей. М. Серебрякова

51079. **Сцепление грунтовых эмалевых покрытий.** Кинг (Adherence of porcelain enamel ground coats. King R. M.), Internat. Enamelist, 1957, 7, № 3, 13—14, 30—31 (англ.)

На основании рентгенографич. исследования структуры обожженных на стали грунтовых эмалей, содержавших 1,0 и 1,25% Co_3O_4, вновь утверждается высказанное автором в 30 годах предположение о выделении на границе раздела сталь — эмаль металлич. α-Fe с небольшим кол-вом α-Co и β-Co. Выделение металлич. осадков и дендритов может происходить по р-циям: $4FeO = Fe + Fe_3O_4$; $3FeO + CoO = Fe_3O_4 + Co$. За счет проникновения металлич. дендритов в слой эмали осуществляется сцепление грунта со сталью. М. Серебрякова

51080. **Исследование процессов эмалирования чугуна.** Камран (Untersuchungen über Vorgänge bei der Gußemaillierung. Kamran D.), Giesserei, 1957, 44, № 24, 705—713 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено сцепление плавленых и фриттованных грунтовых эмалей с чугуном (Ч). В случае плавленых грунтов, содержащих сцепляющие окислы, сцепление осуществляется вследствие электрохим. р-ций, как при эмалировании стали. В отсутствие сцепляющих окислов сцепление происходит через промежуточный слой окислов железа и зависит от его строения и прочности сцепления окалины с металлом. Изучалось строение окалины и скорость окисления Ч в атмосфере различных газов (влажного и сухого воздуха, O_2, CO_2, водяного пара). Зависимость окисления Ч, как неэмалированного, так и покрытого слоем фриттованного грунта, от продолжительности обжига имеет параболич. характер; в случае покрытия плавленым грунтом — прямолинейный. Под слоем грунта окисление значительно сильнее вследствие р-ции Ч с водой, содержащейся в глине. Сцепление при применении фриттованных и плавленых грунтов без сцепляющих добавок зависит от характера поверхности Ч. В присутствии окислов сцепления грунт держится на полированном Ч, в отсутствие — только на шероховатом. Исследовано также влияние на сцепление хим. состава и структуры Ч. Лучшее сцепление наблюдается на Ч ферритной структуры с тонким распределением графита. Высокое содержание Р оказывает неблагоприятное действие, так как задерживает распад перлита при т-рах обжига. Распад начинается при охлаждении, что приводит к усиленному газообразованию. Перегрев при плавке Ч, при одновременном снижении содержания Р, действует благоприятно. При отливке из одной плавки образцов толщиной 3, 8 и 12 *мм* сцепление оказалось хуже на тонких образцах, в которых распределение графита было неравномерным. При многократной переплавке Ч сцепление ухудшается вследствие выгорания С и уменьшения термич. расширения Ч, причем создаются значительные напряжения. Влияние длительного хранения Ч во влажной атмосфере выяснялось путем выдержки Ч в воде в течение 6 недель с последующей сушкой и эмалированием. Сцепление оказалось неудовлетворительным. Наилучшим оказалось сцепление эмали с Ч с шаровидным графитом. На белом Ч хорошее сцепление наблюдалось лишь для фриттованного грунта, который прочно соединяется с окисным слоем на поверхности Ч. Для прочного сцепления плавленого грунта необходима ферритная структура Ч. М. Серебрякова

51081. **Из практики эмалирования чугуна.** Улир (Aus der Praxis der Gußemaillierung. Uhlir Leopold), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 2, 42—43 (нем.; рез. англ., франц.)

Кратко описаны подготовка и процесс эмалирования чугунных изделий. В последнее время значительно улучшено качество отливки. Взамен пескоструйной обработки применяется очистка стальным зерном, получаемым из проволоки. Особое внимание следует обращать на точное соблюдение режима обжига фриттованных и плавленых грунтов и покровных эмалей. Важно наносить эмаль ровным и достаточно тонким слоем. Не рекомендуется длительное хранение шликеров грунтовых эмалей, так как при хранении возможна кристаллизация солей из р-ра. В качестве покровных применяют бессвинцовые майоликовые эмали, устойчивые к действию атмосферы. Свинецсодержащие эмали обладают лучшим блеском, но являются вредными для здоровья, мало устойчивы химически. Перед нанесением свинцовых эмалей на грунт наносят промежуточный слой белой или цветной эмали (сурьмяной или циркониевой). М. Серебрякова

51082. **О сушке грунтовых эмалей при помощи газовых радиационных нагревателей.** Нендорф (Über die Trocknung von Grundemail mit Gasglühstrahlern. Naendorf B.), Gaswärme, 1957, 6, № 12, 386—390 (нем.)

Производилось испытание скорости и качества сушки (С) различных видов изделий, покрытых эмалевым шликером, содержавшим в среднем 35,8% воды, при помощи газовых радиационных нагревателей. Установлено, что скорость и производительность С обратно пропорциональны расстоянию от нагревателя до изделия. Выгоднее всего направлять тепловые лучи перпендикулярно поверхности изделия. Водяной пар должен иметь свободный выход, поэтому полые изделия лучше устанавливать отверстием кверху. При С с помощью нагревателей повышается прочность высушенного слоя эмали на изделии. Сконструированы производственные сушила, вертикальные и горизонтальные, с радиационными нагревателями. М. Серебрякова

51083. **Эмалирование — эффективное средство повышения срока службы проходческих насосов.** Ломакин В. С., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 179—182

Чугунные рабочие колеса подвесных проходческих насосов быстро изнашиваются при эксплуатации. Для защиты лопатки колес были покрыты эмалью. Детали очищали в пескоструйной камере, промывали горячей водой. Грунт наносили путем обливания поверхностей шликером. После сушки производили обжиг грунта при 900—920° в муфельной печи. Покровная эмаль наносилась пудровым способом, двумя слоями. Обжиг при 890—900° 3—4 мин. Толщина слоя эмали 1,5 *мм.* Детали испытаны при проходке ствола шахты. После 585 час. работы неэмалированные колеса вы-

шли из строя, а эмалированные полностью сохранили работоспособность. М. Серебрякова

51084. Испытания устойчивости к действию конденсированного пара. Шифферл (Tests for evaluating resistance to steam condensate attack. Schiefferle J. A.), Internat. Enamelist, 1957, 7, № 2, 26—29 (англ.)

Для испытания эмалевых покрытий на устойчивость к действию водяных паров при конденсации предложено несколько приборов. Эмалированные пластинки подвергают действию пара в течение различного времени. Оценивают величину разрушения эмали по потере веса образцов. Имеет значение угол, под которым находится образец. Разрушение меньше, если конденсат стекает с образца. Разрушение уменьшается с понижением т-ры, однако при т-ре > 88° конденсация почти не имеет места. М. Серебрякова

51085. Связь между растворимостью водорода в стали и склонностью ко вторичному вскипанию эмали. Хадсон, Мейгор, Страганд (Relationship between hydrogen solubility and reboiling tendency in enameling steels. Hudson R. M., Magor J. K., Stragand G. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, **41**, № 1, 23—27 (англ.)

Изучено явление вторичного вскипания грунтовой эмали на эмалировочной стали (ЭС) различного происхождения и хим. состава. Параллельно для тех же ЭС определена степень насыщения водородом путем выдерживания образцов в 2 н. р-ре H_2SO_4 при 38° с последующим измерением объема водорода, выделившегося при нагревании образца до 160° под слоем ртути. Склонность ко вторичному вскипанию больше у ЭС, поглощающих водород в меньших кол-вах, при условии, что хим. состав этих ЭС сходен и содержание в них углерода невелико. Для ЭС, сильно различающихся по составу, такая закономерность не наблюдается. М. Серебрякова

51086. Изучение окисления листовой стали в связи со смачиваемостью и сцеплением эмали. Стилл (A study of the oxidation of steel plate as related to wettability and adherence of porcelain enamel. Still Henry P., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, **37**, № 1, 22—26 (англ.)

Определялись окисляемость (О), смачиваемость (С) и прочность сцепления (ПС) эмали на образцах эмалировочной стали различного состава и толщины. О определяли по увеличению веса образца после выдерживания в печи, заполненной сухим воздухом, при 850° 20 мин. С характеризовали диаметром капли, полученной при расплавлении в тех же условиях штабика, отпрессованного из порошка эмали. ПС определяли по методу Ин-та эмалирования. О и ПС зависят от содержания углерода (I) в стали. Для сталей, содержащих > 0,2% I, О и ПС обратно пропорциональны содержанию I. При содержании I < 0,2% имеются значительные отклонения от этой зависимости. Между С, с одной стороны, и О и ПС, с другой стороны, зависимости не обнаружено. При увеличении толщины металла О не изменяется, ПС больше на тонком металле. Увеличение длительности обжига с 20 до 25 мин. повышает ПС эмали со сталью, содержащей 0,07% I. Для сталей, содержащих 0,7 и 0,36% I, ПС не изменяется. М. Серебрякова

51087. Теория электростатического нанесения. Миллер (Theory of electrostatic spraying. Miller E. P.), Internat. Enamelist, 1957, 7, № 2, 24—25 (англ.)

Тонко распыленные частицы эмалевого шликера осаждаются в электрич. поле на изделие, заряженное электричеством противоположного знака. Приведена схема и описание новой установки для распыления шликера. Распыление производится при помощи быстро вращающегося в горизонтальной плоскости диска, на который подается шликер снизу через отверстие в центре. Диск установлен на подставке из изоляционного материала в центре установки. На диск подается постоянное напряжение. При вращении диска с его краев равномерно отделяются мельчайшие частицы шликера, заряженные отрицательно. Изделия движутся по конвейеру, имеющему форму петли, огибающей распыляющий диск. Шликер равномерным слоем осаждается на положительно заряженных изделиях. Скорость вращения диска, напряжение электрич. поля, подача шликера контролируются автоматически. Необходимо поддерживать постоянную влажность воздуха. Тонкость помола эмали составляет 0,2% остатка на сите 400 меш. М. Серебрякова

51088. Новая техника и оборудование для эмалировочной промышленности. Готчис (New techniques and equipment for the porcelain enameling industry. Goetchius Donald R.), Internat. Enamelist, 1957, 7, № 2, 3—5, 30 (англ.)

Кратко описана машина для нанесения грунтовой эмали способами окунания и облива. Для нанесения шликера путем пульверизации применяются автоматы с вертикальным перемещением пульверизатора, что позволяет покрывать изделия, подвешенные на конвейере. Избыток шликера улавливается с помощью электростатич. устройств. Имеются аппараты для распыления эмали в электрич. поле при помощи вращающегося диска, без применения давления воздуха. Изделие либо проходит вокруг диска, вращающегося в горизонтальной плоскости, по спирали, либо перемещается вокруг диска в одной плоскости, а вращающийся диск перемещается вдоль вертикальной оси. Металл для эмалирования подвергают обжигу при 430—650° для удаления жиров. Затем подвергают его механич. очистке. Все более внедряется транспортировка изделий по конвейеру. Изменилась конструкция печей для обжига эмали. Большую роль играет принудительная конвекция воздуха. Развивается безгрунтовое эмалирование стали.

М. Серебрякова

51089 К. Борно-литиевые стекла. (Процессы и реакции стеклообразования, структура и свойства). Мазелев Л. Я. Минск, Белорусск. ун-т, 1957, 82 стр., илл.

51090 П. Состав огнеупора для стеклоплавильных печей. Баджер, Шарп (Glass refractory composition. Badger Alfred E., Sharp Donald E.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2748007, 29.05.56

Предлагается, во избежание образования свили, вводить в состав огнеупора (шамотного, цирконового, муллитового), в местах его соприкосновения с расплавленным стеклом, V_2O_5 или Cr_2O_3 в кол-ве 1—5%; оптимальными кол-вами являются 1,5—2% для V_2O_5 и 2,5% для Cr_2O_3. Устранение свили в стекле при добавке к указанным огнеупорам V_2O_5 или Cr_2O_3 в этих кол-вах связано с понижением поверхностного натяжения стекломассы на границе с огнеупором. Исследование проводилось на шамотном огнеупоре, содержавшем (в %): Al_2O_3 30—45, SiO_2 50—70 и небольшие примеси Ti, Fe, CaO, MgO и щелочей, к которым добавлялось последовательно V_2O_5 1—10 и Cr_2O_3 1—5%. Огнеупор в виде бруска площадью в 1 *см*² помещался в платиновый тигель, в который было насыпано порошкообразное оконное стекло. Испытание проводилось при т-ре ~1430° в течение 2 час.; затем огнеупор вынимали и стекло нагревали в течение 3 час. для гомогенизации расплава. Полученное стекло отжигали, шлифовали, полировали и испытывали на содержание свили и в полярископе. При добавке окиси ванадия в кол-ве < 1% свиль не исчезает, а при до-

бавке 5% и более — отмечается коррозия огнеупора и изменение цвета стекла. Установлено, что действие 2,5% Cr_2O_3 эквивалентно 1,5% V_2O_5; содержание Cr_2O_3 в огнеупоре > 5% влечет за собой изменение окраски стекла. Для устранения свили при применении цирконового огнеупора миним. добавка V_2O_5 должна быть 2%. Огнеупоры, содержание > 1% и < 5% V_2O_5 или Cr_2O_3 с плотностью < 2,3, могут быть использованы в стеклоплавильных печах для заградительных лодок, поплавков, частей фидеров и др. Приведена схема стекловаренной печи непрерывного действия, приспособленная для выработки листового стекла машиной Колберна с подробным описанием тех частей печи, в которых могут быть использованы описанные выше огнеупоры. И. Аснович

51091 П. Способ опорожнения варочного бассейна. Мак-Каун, Александер (Method of draining melting tanks. McCown William E., Alexander Harold M.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2775071, 25.12.56

Патентуется способ выпуска застывшей стекломассы (С) из бассейна стекловаренной печи для варки теплопоглощающих и других спец. стекол с малой теплопрозрачностью, отличающийся тем, что поверхностный слой определенной толщины застывшей С повторно разогревается с помощью газовых горелок до превращения С в жидкое состояние, а внутренние слои С нагреваются до т-ры, при которой твердая С способна пропускать электрич. ток. Затем через боковую стенку печи вставляется графитовый электрод, соприкасающийся с расплавленным поверхностным слоем С, второй такой же электрод вставляется через выпускное отверстие в дне или в боковой стенке печи, расположенное ниже уровня С. Электрич. ток, проходящий от верхнего электрода к нижнему через всю ширину застывшей С, образует в ней вертикальный столб или канал жидкой С, которая вытекает через нижнее выпускное отверстие. При непрерывном нагревании до расплавления ряда поверхностных слоев С все новые ее порции поступают в образовавшийся канал и удаляются через выпускное отверстие до полного опорожнения всего бассейна. А. Бережной

51092 П. Стеклоплавильная печь с дополнительным электроподогревом. Симада Хатиро. Японск. пат. 9077, 14.12.55

Печь состоит из двух отделений, соединенных между собой протоком. По обе стороны каждого из отделений расположены электроды, обеспечивающие дополнительный нагрев стекла до поступления его в фидер. М. Гусев

51093 П. Изгибание стеклянных листов. Томукаси Хиросигэ [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 2337, 29.03.56

Листовое стекло помещают в металлич. форму, кривизна поверхности которой полностью отвечает той кривизне поверхности, которую должно иметь обрабатываемое листовое стекло. Форма помещается в нагревательную печь, и тот участок стеклянного листа, где изгиб должен быть максим., нагревается до т-ры начала размягчения. Затем в печи поддерживается равномерная т-ра, обеспечивающая равномерный нагрев и изгиб стеклянного листа. Время и т-ра нагрева зависят от толщины листа и от степени его изгиба. В среднем первый этап продолжается в течение 3—30 мин. при т-ре 450—600° и второй этап — 5—30 мин. при т-ре 600—750°. М. Гусев

51094 П. Электрообогреваемые чашеобразные колпаки для гнутья стекла. Кастенс (Elektrisch beheizte Brennkuppen zum Biegen von Glas. Kastens Heinrich). Пат. ФРГ 1000969, 27.06.57

Патентуется электрич. нагревательная печь для моллирования стеклянных деталей, состоящая из двух чашеобразных колпаков (верхнего и нижнего), перемещающихся вертикально по высоте и образующих при перекрывании друг друга замкнутое пространство печи, в котором помещаются форма и стеклянная деталь. Печь отличается большой равномерностью нагрева и гарантирует отсутствие в изделиях напряжений и складок на поверхности стекла, возникающих обычно в процессе моллирования. А. Бережной

51095 П. Печь для обработки оптического стекла. Йосимура Масаёси. Японск. пат. 5635, 6.09.54

Описывается печь с вращающимся подом для нагрева заготовок оптич. стекла. М. Гусев

51096 П. Способ соединения разнообразных стеклянных деталей. Шивек (Verfahren zum Verbinden von Glasteilen aller Art. Schiwek Arno). Пат. ГДР 12076, 27.08.56

Предлагаемый способ спаивания стеклянных деталей обеспечивает значительное сокращение времени обработки при одновременном уменьшении опасности растрескивания. Рекомендован режим быстрого нагревания спаиваемых деталей и равномерного медленного охлаждения в определенных температурных интервалах. Особенность изобретения заключается в том, что при изготовлении вакуумных приборов соединение деталей и откачка газов производится в одном процессе на отсасывающем автомате. Спаивание деталей производится автоматически вращающимся пламенем. Э. Житомирская

51097 П. Электронагревательное устройство. Лайтл (Electrical heating device. Lytle William O.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2777044, 8.01.57

Патентуются портативное передвижное электронагревательное устройство (ЭУ) отражательного типа и способ нанесения на стеклянную поверхность прозрачной электропроводящей пленки (ЭП) из окиси олова, отличающейся малым электросопротивлением и незначительным рассеянием света. ЭУ состоит из 2 параллельных листов стекла размером $10 \times 20 \times 0{,}28$ *см* или $43 \times 63 \times 0{,}28$ *см* каждый, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии и соединенных в одну панель, укрепленную на спец. подставке. По двум противоположным краям внутренней поверхности одного из листов стекла наносится в виде 2 узких полосок шириной от 2,5 до 25 *мм* и толщиной $\leqslant 0{,}07$ *мм* паста, состоящая из смеси керамич. порошка и металлич. Ag и способная после нагревания до 315—426° спекаться, прочно сцепляясь с поверхностью стекла с образованием металлизованных лент-электродов. После нагревания этого листа стекла при 548—658° в течение 2—3 мин. он извлекается из печи и немедленно пульверизуется р-ром, состоящим (в вес. ч.): из жидкого $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 100, воды 10 и гидрохлорида фенил-гидразина 2,5. Затем еще горячий лист стекла снова помещается в печь, где он медленно охлаждается. На поверхности стекла образуется сплошная прозрачная ЭП толщиной 5—1000 *мμ* и выше с уд. сопротивлением 0,002—0,05 *ом см.* Внутренняя поверхность 2-го листа стекла ЭУ покрывается зеркальным металлич. теплоотражающим слоем, электрически изолированным от металлизованных электродов и ЭП. Во избежание помутнения ЭП в момент ее нанесения р-р хлористого олова применяется в сочетании с восстановителем: метанолом, этанолом, различными спиртами и др. агентами, уменьшающими также электросопротивление ЭП. Вместо хлоридов олова для получения ЭП могут применяться $SnBr_3Cl$, $SnBrCl_3$, $SnCl_2J_2$, SnJ_4, сульфаты, оксалаты, нитраты олова, оловянноорганич. соединения. Для регулирования электрич. свойств ЭП к соединениям олова могут добавляться хлориды индия, хрома, железа, бромиды и ацетаты кадмия, цинка, нитраты таллия и др. Для защиты ЭП от действия влаги и механич. поврежде-

ний на нее может наноситься неэлектропроводящая прочная и прозрачная пленка, образуемая золем кремнекислоты, пептизированным жидким этил-силикатом с добавкой HCl и др. кремнийорганич. соединениями.
А. Бережной

51098 П. Способ обработки стеклянного волокна составом, содержащим коллоидный кремнезем, и получаемые при этом изделия. Кароэелли (Method of treating glass fibers with a compositon including colloidal silica and article produced thereby. Caroselli Remus F.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2754221, 10.07.56

Предлагается способ получения стекловолокнистого материала, отличающийся тем, что на стеклянные волокна наносятся при нагревании колл. кремнезем и соль многовалентного металла, содержащие красящие окислы. На стекловолокно могут одновременно наноситься пленкообразующие органич. в-ва, отверждающиеся в процессе термич. обработки стекловолокнистого материала. С. Иофе

51099 П. Метод обработки стеклянного волокна коллоидным кремнеземом и получаемый при этом материал. Кароэелли (Method of treatment of glass fibers with colloidal silica and product produced thereby. Caroselli Remus F.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2754224, 10.07.56

Благодаря низкому коэф. трения стеклянные волокна (СВ) сдвигаются, что приводит к раздвижке нитей, особенно в легких стеклотканях, типа маркизета. С другой стороны, покрытия, наносимые на СВ, легко удаляются с гладкой поверхности последнего. Для предотвращения этих нежелательных явлений предлагается на поверхность СВ наносить при т-рах, лежащих на 10° ниже т-ры размягчения стекла, колл. кремнезем, причем время нагревания может составлять от 3 сек. до 50 час.; при 427—677° нагревание продолжается от 3 до 30 мин. Наносимый на СВ состав содержит 1—30% колл. кремнезема. Одновременно с последним могут быть нанесены на СВ различные покрытия, смазывающие в-ва или красители, подвергаемые термич. обработке совместно с колл. кремнеземом. См. предыдущий реф. С. Иофе

51100 П. Процесс окрашивания стеклянных волокон и красители, применяемые для этой цели. Бильгер, Мюллер (Procédé pour la coloration des fibres de verre et matières colorantes utilisables à cet effet. Bilger Xavier, Muller Paul) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1122461, 7.09.56

Установлено, что растворимые в воде комплексные соединения металлов обладают значительным сродством к стеклянным волокнам (СВ) и могут окрашивать их в прочный цвет. Окрашивание легко производится путем обработки СВ в ваннах, содержащих растворенную в воде комплексную соль металла. Полученная окраска не смывается при обработке водой и при стирке. Для окрашивания применяются растворимые в воде соединения Cr, получаемые путем взаимодействия основной хромовой соли и одновалентной к-ты с нерастворимым или малорастворимым в воде красителем, содержащим не менее одной фенольной ОН-группы. Приведено 23 рецепта красителей с описанием их приготовления и способа окрашивания СВ. С. Иофе

См. также: Художественное стекло 49245. Спектральный анализ горного хрусталя и кварцевого стекла на примеси 50042. Испытание различных в-в, которые могут служить в качестве склеивающих материалов в оптике 50088. Термич. пластич. последействия на отпечатках Викерса в стекле 49480. Санитарно-гигиенические вопросы в произ-ве стекловолокна 50796

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

51101. Французская промышленность вяжущих материалов в 1956 г. II. Фабр (L'activité des fabrucants de ciments et chaux hydrauliques de France en 1956, II. Fabre M. Robert), Nord industr. et commerc., 1957, 39, № 22, 1455, 1457 (франц.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 2086.

51102. Некоторые новые данные об обжиге извести в шахтных печах. Плева (Některé nové poznatky o pálení vápna v šachtových pecích. Pleva Milan), Stavba, 1957, 4, № 11, 338—343 (чешск.)

Дается анализ теплового баланса шахтной печи с учетом новейших работ в этой области.
Е. Стефановский

51103. Обработка и применение мелкого известняка. Нибс, Тайер (The treatment and use of small limestone. Knibbs N. V. S., Thyer E. G. S.), Cement, Lime and Gravel, 1957, 32, № 4, 96—104 (англ.)

Мелкий известняк может быть использован главным образом в цементной пром-сти, в с. х. и в произ-ве извести. Приведен краткий обзор вращающихся и шахтных печей для обжига извести, а также печей для обжига извести в кипящем слое. Описан способ изготовления гранул из тонкомолотого известняка и порошкообразного топлива, которые затем подвергаются обжигу. И. Смирнова

51104. Влияние некоторых добавок на свойства известково-силикатных материалов из барханного песка. Паримбетов Б., Куатбаев К., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 16—27

Исследовалось влияние добавок хлористых кальция (I) и натрия (II), сернокислого натрия (III), цементного клинкера (IV), золы ТЭЦ (V), котельного шлака (VI), бентонитовой глины (VII) и соапстока (VIII) на прочность известково-песчаных материалов при запаривании в автоклаве, пропаривании и воздушном твердении. Исследовался обычный барханный песок (БП) и БП, в который вводили 20% тонкомолотого БП. Введение в массу I, II, III, VIII при обычном БП не улучшает свойства изделий при изученных режимах обработки. При добавке 20% молотого БП повышается прочность при введении 0,5% II и III при автоклавной обработке, 0,5% III или 1,0% II при пропаривании, 0,5 или 1,0% I при воздушном твердении. Добавка V, VI и VII значительно повышает прочность изделий при всех режимах твердения. Добавка IV наиболее благоприятна при пропаривании. Автоклавированные образцы выдерживают 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Добавка V, VI и VII несколько снижает морозостойкость. При воздушном твердении и пропаривании изделия обладают удовлетворительной морозостойкостью (10—20 циклов). Водопоглощение во всех случаях не выше 15%.
Б. Варшал

51105. Схватывание и твердение известковой и гипсовой штукатурки. Фолькарт (Abbinden und Erhärten von Putzen mit Kalk und Gips. Volkart Karlheinz), Bauwirtschaft, 1957, B11, № 46, 1389—1390 (нем.)

Популярное изложение процесса твердения известкового теста, гипсового р-ра и штукатурных р-ров на основе извести и гипса. Г. Копелянский

51106. Исследование рациональных условий ведения обжига гипса во вращающихся барабанах. Ведь Е. И., Папкова Л. П., Нитченко В. С. Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 183—191

Для улучшения процесса обжига предложено: отсевать из гипсового камня мелкие фракции с доведением остатка на сите 10 *мм* с 18—26 до 25—35%; понизить т-ру газового потока до 900—1000° у входа в барабан и до 120—150° на выходе; увеличить угол наклона сушильного барабана на 0,75°; заменить топку с прямой колосниковой решеткой полугазовой топкой; увеличить коэф. избытка воздуха в камере смешения; применить рециркуляцию отходящих газов; устранить подсосы воздуха и пр.
Г. Копелянский

51107. **Исследование процесса очистки газов от активной гипсовой пыли в рукавных фильтрах.** Перепелтчиков Е. Г., Сб. научн. работ Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 62, 108—116

Применение рукавных фильтров при газоочистке на гипсовых з-дах не дает положительных результатов; гипсовая пыль смешивается в ткани фильтров с конденсирующимися водяными парами, схватывается и замазывает ткань. На цементных з-дах подается в аспирационный тракт перед фильтром сухой горячий воздух, уменьшающий относительную влажность аспирируемого газа. На гипсовых з-дах разбавление газа воздухом нецелесообразно вследствие малого содержания гипсовой пыли в газах (немногим больше 10 *г/м³*), весьма незначительного понижения точки росы и неоправданно большого расхода тепла и электроэнергии. Радикальным способом предотвращения замазывания фильтров является предварительный нагрев ткани рукавного фильтра до пуска и в процессе эксплуатации до т-ры, превышающей максимально возможную точку росы загрязненных влажных газов на 5—10°. Нагрев может быть осуществлен, напр., установкой внутри камеры фильтра нагревательной поверхности из гладких труб или отопительного прибора плоской конструкции с теплоносителем в виде пара или горячей воды. Предлагаемый способ проверен на опытной установке Минского гипсового з-да. Конц-ия пыли после очистки составила всего 13,8 *мг/м³*.
Г. Копелянский

51108. **Цементный завод Уттар Прадеш (Индия)** Свифт (Uttar Pradesh cement works, India. Swift H.), Cement and Lime Manufact., 1958, 31, № 1, 1—10 (англ.)

51109. **Состав и свойства гидросульфоалюмината кальция. Астреева О. М., Лопатникова Л. Я.,** Цемент, 1957, № 6, 11—15

Показано, что при гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция в присутствии гипса, независимо от его кол-ва, всегда образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция (ГК). Образование односульфатной формы ГК при этом не происходит. ГК является соединением неустойчивым, разлагающимся со временем на гипс и гидрат глинозема. Устойчивость ГК во времени зависит от того, из какого минерала он был получен. Наиболее устойчивым оказался ГК, полученный из C_4AF и гипса, а наименее устойчивым из C_3A и гипса. Приведены результаты проверки высказанного авторами предположения о неодинаковом составе ГК, полученном из различных минералов. С этой целью смеси гипса с минералами C_3A, C_5A_3, CA, C_4AF и C_6A_2F, а также глиноземистого цемента, составленные из расчета образования трехсульфатной формы ГК, помещались в стеклянные колбы и заливались дистил. водой в соотношении твердого в-ва к жидкости 1 : 10. Через соответствующие периоды гидратации смесей, используя многократное центрифугирование, были выделены чистые игольчатые кристаллы ГК, для изучения свойств которых применялись микроскопич., хим. и электронографич. методы исследований. На основании проведенных исследований авторы утверждают, что состав и структура ГК, полученного из различных минералов, различны.
В. Горшков

51110. **Влияние карбонатных добавок на физико-механические свойства портланд-цемента и применение их в растворах и бетонах. Полковникова Г. А.,** Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 26, 3—14

Введение естественной доломитовой муки (ДМ) взамен части цемента (до 40%) повышает водопотребность цементного теста, мало влияет на водопотребность р-ра и несколько повышает пластичность бетонной смеси. Введение молотого известняка (МИ) снижает водопотребность цементного теста, р-ра и бетонной смеси. Добавка пластификаторов (извести, ССБ) снижает водопотребность смесей, содержащих ДМ. Замена 5—15% цемента ДМ не вызывает снижения прочности в возрасте более 28 дней. При большем кол-ве добавки прочность, особенно в р-рах жесткой консистенции, заметно снижается. Добавка МИ снижает прочность цемента. Опыты с р-рами и бетонами указывают на целесообразность замены 10% цемента ДМ, особенно при воздушном хранении образцов. Введение ДМ дополнительно к весу цемента в кол-ве 20% повышает прочность р-ра и бетона на 10—20%. Р-ры с добавкой ДМ обладают меньшей расслаиваемостью и лучшей водоудерживающей способностью.
В. Довжик

51111. **Структура и физические свойства затвердевшего цементного теста. Пауэрс** (Structure and physical properties of hardened portland cement paste. Powers T. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, **41**, № 1, 1—6 (англ.)

Изучалась структура и свойства затвердевшего цементного теста (Т) методами адсорбции водяных паров высушенным Т, рентгенографич., электронно-микроскопич. и электроннодифракционным. Основная часть Т — цементный гель состоит из твердых частиц, содержащих в основном $C_3S_2H_3$. Уд. поверхность твердых частиц геля составляет 700 *м²/см³* твердого в-ва. Частицы геля имеют форму волокон с прямыми краями. Пучки этих волокон образуют сетку, содержащую в себе некоторое кол-во аморфного промежуточного в-ва. Наряду с гелем Т содержит кристаллы $Ca(OH)_2$, некоторые второстепенные компоненты, непрореагировавшие остатки цемента и два вида пор: гелевые и капиллярные. Капиллярная пористость зависит от первоначального кол-ва воды в Т, которое выражается величиной В/Ц в смеси. Цементный гель образуется только в заполненных водой капиллярных порах. После заполнения этих пор гидратация цемента прекращается. Гель является основным носителем прочности Т, которая зависит от степени заполнения гелем доступных пустот. Отсюда может быть выведена эмпирич. зависимость между пористостью и прочностью Т. Прочность возрастает пропорционально кубу отношения гель : пористость. Прочность Т определяется физ. притяжением твердых частиц и хим. связями между ними. Ввиду малых размеров гелевых пор ($\sim$ 15 A) можно считать, что преобладающими силами сцепления являются физ. Самое плотное Т имеет не менее 26% пор, а в Т, образующемся в обычном бетоне хорошего качества, пористость достигает 30—40%. Замерзание воды происходит лишь в капиллярных порах, так как гелевые поры слишком малы, чтобы вместить кристаллы льда. Образование в порах воздушных пузырьков снимает разрушающие напряжения в тесте. При большом кол-ве пузырьков происходит не расширение, а усадка Т. Обычно усадка вызывается изменением относительной влажности в порах.
Б. Левман

51112. **Об эффективности обжига клинкера в автоматических шахтных печах. Наумова Л. Н.,**

Научн. сообщ. Всес. н.-и. ин-та цементн. пром-сти, 1957, № 1 (32), 23—28

51113. Проблема производства быстротвердеющего цемента. Йирку (Problematika výroby cementu o vyšších počiatočných pevnostiach. Jirku E.) Stavivo, 1957, 35, № 12, 494—498 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описано влияние уд. поверхности на прочность цементов и роль добавок, повышающих прочность в начальные сроки твердения (гипс, $CaCl_2$). Приведены пути развития произ-ва. Из резюме автора

51114. Получение быстротвердеющего цемента в однокамерных шаровых мельницах. Роуленд Production of high early strength cement in single-stage ball mills. Rowland C. A.), Mining Congr. J., 1957, 43, № 10, 110—111, 113 (англ.)

Приводятся данные 16 цементных з-дов об одностадийном помоле быстротвердеющего цемента в однокамерной короткой шаровой мельнице (отношение длины к диаметру 1—1,5 : 1), работающей в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. На большинстве з-дов эту схему помола считают более эффективной, чем помол в многокамерной мельнице или двухстадийный. Прочность и сроки схватывания цемента при одностадийной схеме помола не уступают, а в ряде случаев превышают показатели, полученные при помоле по другим схемам. На з-дах, применяющих воздушное охлаждение цемента в сепараторе, качество продукции выше. Уд. расход энергии при одностадийном помоле в большинстве случаев такой же или даже ниже, чем при других схемах. Снижение производительности мельниц при помоле быстротвердеющего цемента по одностадийной схеме меньше, чем при применении других схем. Производственники считают, что одностадийная схема является более гибкой и лучше поддается контролю. Б. Левман

51115. Влияние резкого охлаждения магнезиального клинкера на свойства цемента. Рояк С. М., Мышляева В. В., Цемент, 1957, № 6, 1—5

Приведены эксперим. данные по резкому водн. охлаждению магнезиальных клинкеров, отобранных из люка после зоны спекания (1350°) и быстро охлажденных в воде. Петрографич. исследования показывают, что при резком охлаждении клинкеров содержание в последних периклаза меньше, чем при обычном охлаждении. При резком охлаждении клинкеров образуются более мелкие кристаллы минералов, чем при обычном охлаждении. Магнезиальные цементы при резком охлаждении клинкера выдерживают автоклавное испытание в лепешках (при давлении до 20 *ати*) и имеют меньшую величину автоклавного расширения. Резкое охлаждение магнезиального клинкера не повлияло на прочность цементов при сжатии. Прочность цементов при растяжении несколько повысилась. В. Горшков

51116. К вопросу о твердении хлормагнезиальных цементов. Бергман А. Г., Выродов И. П., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 19—25

С целью уточнения теории твердения магнезиальных цементов были исследованы смеси (65% H_2O + + 35% $MgCl_2$) + nH_2O, где n изменялось от 5 до 85. Рентгеноструктурным анализом MgO, $Mg(OH)_2$, оксихлорида и ряда образцов магнезиальных цементов, полученных затворением MgO 35%-ным р-ром $MgCl_2$, показано резкое различие в структуре $Mg(OH)_2$, оксихлорида и образцов хлормагнезиальных цементов. Выдержанные различное время образцы магнезиальных цементов не показали существенного различия в своей структуре. Процесс твердения некоторых образцов цементов происходит значительно быстрее гидратации MgO. На основании данных рентгеноструктурного анализа авторы опровергают теорию Байкова, отрицающую образование комплексов в магнезиальном цементе и сводящую процесс твердения цемента к гидратации MgO. В. Горшков

51117. К вопросу о методе оценки качества минеральных добавок для сульфатостойких цементов. Зильберман К. Н., Горшкова С. Н., Цемент, 1957, № 6, 5—11

Описывается метод оценки качества минер. добавок для сульфатостойких цементов, основанный на взаимодействии реакционноспособного глинозема, содержащегося в добавках, с гашеной известью и гипсом с образованием гидросульфоалюмината кальция. С этой целью к 40 *г* тонкоизмолотой добавки прибавляют природный двуводный гипс и известь (в виде пушонки) из расчета связывания всего глинозема добавки в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Полученная смесь затворяется водой (10—11% от веса сухой смеси) и укладывается в прибор Лешателье. Прибор устанавливается на стекле, покрытом фильтровальной бумагой, концы которой опускают в воду. В течение 15 суток ведутся наблюдения за внешним состоянием образцов и замеряется расстояние между стрелками прибора. По разности первоначального и последующего измерения устанавливается величина расширения образца. Приведены результаты испытания на сульфатостойкость двух цементов, содержащих различные гидравлич. добавки. В. Горшков

51118. Контроль качества цемента (Les contrôles de qualité du ciment. Bull. ciment, 1957, 25, № 21, 6 p., ill.) (франц.)

Описана схема организации контроля качества цемента в Швейцарии и приведены результаты испытания за 1956 г. 378 образцов обычного партланд-цемента и 396 образцов портланд-цемента высшего качества. Содержание SO_3, п. п. п. и MgO значительно меньше нормы. Уд. поверхность составляет 3305 и 3285 при норме ~2000 *см²/г*. Активность цементов по нормам 400 *кг/см²*, а фактически 521—512 *кг/см²*. И. Смирнова

51119. Пламенно-фотометрический метод определения щелочей в цементах. Москвин В., Рояк Г., Строит. материалы, 1958, № 1, 33

Разработан способ определения щелочей в цементах, содержащих значительное кол-во Са, на основе применения пропаново-воздушного пламени, которое позволяет получить отчетливый спектр. щел. металлов и практически не возбуждает спектра тяжелых металлов. Описана конструкция фотометра и методика определения. М. Степанова

51120. Влияние добавок гипса на кинетику схватывания шлака и клинкера Подгоренского цементного завода. Нейман О. В., Кудинова Л. М., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 223—230

Были изучены следующие системы: 1) чистый клинкер без гипса и с добавками 2, 4, 6, 8 и 10% гипса; 2) чистый шлак без гипса и с добавками 2, 4, 6, 8 и 10% гипса; 3) смеси клинкера и шлака: 80% клинкера + 20% шлака, 60% клинкера + 40% шлака, 40% клинкера + 60% шлака без добавок и с теми же добавками гипса. Для исследования структурообразования изучалась кинетика нарастания механич. прочности. Установлено, что 2%-ная добавка гипса оказывает особенно ускоряющее действие в начальной стадии схватывания. Более высокие добавки гипса оказывают обратное действие, т. е. пластифицируют систему. Введение добавок гипса в шлако-клинкерные смеси вызывает довольно заметное ускорение схватывания, причем не обнаруживается заметных различий в действии разных по кол-ву добавок. Отмечается, что в шлако-клинкерных смесях преобладающее значение во взаимодействии с гипсом принадлежит шлаку, так

как кривые для шлака и шлако-клинкерных смесей практически совпадают. М. Степанова

51121. **От доменного шлака до цемента. Танака** (From blast furnace slag to cement. Tanaka Taro), Rock Prod., 1957, 60, № 10, 163, 164, 166, 196 (англ.)

Рассматриваются результаты изучения замедленного твердения с поверхности р-ров и бетонов на сульфатно-шлаковом цементе. Твердение ускоряется с увеличением содержания CaO или с уменьшением содержания Al_2O_3 в шлаке. Хрупкость уменьшается с увеличением содержания клинкерной части в цементе. Наилучшим для произ-ва сульфатно-шлакового цемента является шлак следующего состава (в %): SiO_2 31—33, Al_2O_3 18—19, CaO 49—50. И. Смирнова

51122. **Упаковка цемента в клапанные бумажные мешки. Тейгелькамп** (Zementverpackung in Ventilsäcken. Teigelkamp W.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 12, 508—512 (нем.; рез. англ., франц.)

Популярное описание современных установок для упаковки цемента. Г. Копелянский

51123. **Вопросы конструкции и эксплуатации цементной вращающейся печи. Миловиц** (Konstruktion und Betrieb des Drehrohres dargestellt am Beispiel des Zement. Drehofens. Milowiz Kurt), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 12, 797—800 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены конструктивные решения приводов и опор вращающейся печи. Г. Копелянский

51124. **Автоматическое регулирование вращающейся печи, работающей на газообразном топливе. Ицкович** Э. Л., Цемент, 1957, № 4, 1—10

Для автоматич. регулирования (АР) процесса обжига необходимо поддерживать в заданных пределах следующие выходные параметры (ВП): качество клинкера, влажность материала по выходе из цепной завесы и коэф. избытка воздуха. Эти ВП косвенно оцениваются измерением веса литра клинкера фракции 4—8 *мм* при помощи автоматич. прибора с ситом и весами с индукционным датчиком, измерением т-ры отходящих газов и измерением содержания кислорода в отходящих газах при помощи термомагнитного газоанализатора. Работу по АР процесса обжига целесообразно разбить на два этапа: автоматич. стабилизация режима работы печи — стабилизация режимных параметров (РП) и автоматич. поддержание ВП с помощью изменений значений РП. В качестве РП были приняты: т-ра материала в зоне спекания, измеряемая радиационным пирометром, расход первичного и вторичного воздуха, расход шлама и скорость вращения печи. Испытания схемы регулирования РП, проведенные на печи 2,4 × 2,1 × 2,7 × 48 *м*, показали, что данная система резко уменьшает частоту и величину воздействия по сравнению с ручным управлением. Печь может проработать 6—10 час. без всякого вмешательства со стороны машиниста. На основании проведенных испытаний была разработана и испытана схема АР ВП, при которой выход какого-либо ВП за установленные пределы вызывал автоматич. корректирование соответствующих РП, производимое таким образом, чтобы возможно меньше влиять на прочие ВП. Разработанная схема оказалась надежной и поддерживала ВП в заданных пределах (вес 1 *л* клинкера 1500—1600 *г*, т-ра отходящих газов 350—375°, содержание O_2 1—2,5%) в течение 75% времени работы печи. Отклонения были незначительны по величине и не продолжались более 10—20 мин. В. Довжик

51125. **Пути индустриализации строительства на основе применения автоклавных ячеистых и других легких бетонов. Туркин В. С.** В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 5—15

Отмечается целесообразность изготовления автоклавных легких и ячеистых бетонов, возможность использования различного сырья (шлаков, зол, извести с добавками трепела и опилок) для их произ-ва. Даны предложения по дальнейшему развитию произ-ва изделий. В. Довжик

51126. **Технология изготовления автоклавных ячеистых бетонов и крупноразмерных изделий из них. Кривицкий М. Я.** В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 37—52

Отмечается, что технологич. параметры произ-ва меняются с увеличением толщины армопенобетонных плит. Для того, чтобы смесь не давала осадки в формах высотой 350 *мм*, использовалась добавка жидкого стекла (1—1,5% от веса цемента) в качестве ускорителя схватывания и применялась пена высокого качества. Для определения оптимального режима автоклавной обработки были проведены замеры т-ры по сечению образцов при различных режимах автоклавирования. В результате этих опытов был принят постепенный режим подъема давления пара до 8 *ати* в течение 8 час. Опыты при давл. 8 *ати* показали, что увеличение времени выдержки с 4 до 10 час. мало влияет на прочность пенобетона и пеносиликата и на кол-во связанной CaO. Для избежания трещинообразования при изготовлении крупноразмерных изделий из пеносиликата вследствие деформаций при взаимодействии SiO_2 с $Ca(OH)_2$ целесообразно добавлять цемент. В. Довжик

51127. **Осмотр и контроль бетона на керамзите. Говард, Джонс** (Inspection and control of haydite concrete. Howard E. L., Jones M. B.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 4, Proceedings, 54, 357—359 (англ.)

Приведена характеристика товарного бетона на керамзите. Указывается на необходимость тщательного контроля уд. веса, водопоглощения и влажности керамзита. И. Смирнова

51128. **Пенобетон. Мхатре** (Aerated foam concrete. Mhatre R. P.), Indian Ceram., 1957, 4, № 1, 39—49 (англ.)

Пенобетон (ПБ) получается путем смешивания цемента с песком и пенообразователем. Одним из главных требований, предъявляемых к цементу, является равномерность изменения объема в процессе автоклавной обработки. В зависимости от требуемой плотности ПБ песок размалывается в шаровой мельнице до различной тонкости. Для плотности ПБ от 0,3 до 0,5 *т/м³* остаток на сите 4565 *отв/см²* соответствует 10%, для плотности от 0,5 до 0,8 остаток не превышает 30%, а для плотности от 0,8 до 1,2 не превышает 45%. В качестве пенообразователя используются: сапониновая древесная смола, стабилизированная животным клеем, натриевые компоненты алифатич. и ароматич. сульфатов, сапониновая винсоловая смола, органич. соединения, подобные кератину и сапонину. Кол-во воды на 1 *м³* ПБ приблизительно равно 190 *л*. Вода и цемент в требуемых пропорциях смешиваются в горизонтальном смесителе до получения однородной массы, после чего добавляется молотый песок, затем смесь вновь перемешивается и после этого добавляется р-р пенообразователя, имеющий конц-ию от 3 до 4%. Продолжительность перемешивания составляет 4—5 мин. на каждые 0,566 *м³* смеси. Полученная смесь заливается в формы, где твердеет в течение 8—12 час. затем формы удаляются, и ПБ с помощью проволоки разрезается на блоки необходимого размера. Полученные блоки запариваются в автоклаве в тече-

ние от 10 до 17 час. После запаривания блоки выдерживаются на воздухе минимум в течение одной недели. Приведены эксперим. данные о зависимости прочности при сжатии и теплопроводности от плотности ПБ. Описано практич. применение ПБ для изготовления различных строительных деталей. В. Горшков

51129. Влияние электропрогрева на прочность высокомарочных бетонов. Якуб И. А., Смирнова Е. А. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 117—122

Исследовалось влияние электропрогрева на прочность бетонов, изготовленных на основе пластифицированных портланд-цементов Белгородского и Николаевского з-дов, активность которых соответственно составляла 500 и 550 *кг/см²*. Изотермич. прогрев бетона проводился при 45° с подъемом т-ры 5° в час. Бетон марки 400 прогревался в течение 10, 15, 20, 25 и 32 час., а бетон марки 200 — в течение 20 и 32 час. Авторы отмечают, что пластифицированные цементы вышеуказанных з-дов характеризуются быстрым нарастанием прочности в ранние сроки твердения. Вместе с тем скорость нарастания прочности бетонов на этих цементах различна как в нормальных условиях твердения, так и в условиях повышенных т-р (при электропрогреве). При ведении работ в зимнее время предпочтение следует отдать бетону на цементе Белгородского з-да. В. Горшков

51130. Морозостойкость крупных заполнителей бетона. Легг (Freeze-thaw durability of Michigan concrete coarse aggregates. Legg F. E. Jr), Highway Res. Board Bull., 1956, № 143, 1—13 (англ.)

Испытания показали, что крупные заполнители, добываемые в шт. Мичиган (США), обладают высокой морозостойкостью. Некоторые виды мичиганских заполнителей выдерживали до 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Автором установлено, что наиболее высокую устойчивость против действия мороза показал бетон, приготовленный на сухом песке и с воздухововлекающими добавками. С. Круглов

51131. Автоматическое оборудование и результаты сравнительных испытаний бетона на морозостойкость четырьмя методами ASTM. Арни, Фостер, Клевенджер (Automatic equipment and comparative test results for the four ASTM freezing-and-thawing methods for concrete. Arni H. T., Foster B. E., Clevenger R. A.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1956 (1957), **56**, 1229—1254. Discuss., 1254—1256 (англ.)

Приведено описание автоматич. прибора, в котором можно одновременно испытывать бетон на морозостойкость по 4 методам ASTM. Кривые т-ра — время, полученные при помощи термопар, заложенных в образцы, иллюстрируют каждый метод. Приведены данные о результатах испытания 6 бетонов, изготовленных на 3 разновидностях заполнителя и содержащих различное кол-во вовлеченного воздуха. Даны показатели, характеризующие чувствительность методов, а также кол-во циклов замораживания и оттаивания, необходимое для оценки поведения бетонов. И. Смирнова

51132. Влияние количества добавки трепела на морозостойкость бетона. Москвин В. М., Алексеев С. Н., Батраков В. Г., Бетон и железобетон, 1958, № 2, 60—62

Исследование было проведено на портланд-цементных клинкерах Невьянского и Спасского з-дов. В качестве активной гидравлич. добавки был использован брянский трепел. Активность добавки по методу поглощения извести в *мг* CaO на 1 *г* добавки составляет 212,2. Испытание морозостойкости бетонов осуществлялось по ускоренной методике путем замораживания и оттаивания образцов в солевых р-рах. За критерий морозостойкости принималось кол-во циклсв замораживания и оттаивания, вызвавшее снижение динамич. модуля упругости образцов на 25%, либо веса их на 5% по сравнению с их значениями, установленными сразу же после 48 час. насыщения агрессивным р-ром. Установлено, что введением в цемент тонкомолотой гидравлич. добавки в небольшом кол-ве может быть улучшена структура цементного камня в бетоне, увеличена плотность, снижена проницаемость и повышена морозостойкость бетона. Оптимальное кол-во вводимой добавки составляет 5—10% от веса цемента. М. Степанова

51133. Укладка монолитного бетона облицовки шахты в мерзлом грунте. Вуд (Placing of mass concrete shaft lining in frozen ground. Wood A. F.), Trans. Instn. Mining Engrs, 1957, **116**, № 9, 714—724. Discuss. 724—727 (англ.)

Описывается работа по облицовке 240-*м* вентиляционной шахты. Опыт этой работы подтверждает возможность укладки монолитного бетона в мерзлый грунт и получения прочной и практически водонепроницаемой оболочки. С. Круглов

51134. Исправление к статье: Валор «Изоляционные бетоны» (Errata—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **29**, № 6, Part 2, IX (англ.)

К РЖХим, 1957, 58278.

51135. О сцеплении камня с цементным раствором. Викторов А. М., Бетон и железобетон, 1958, № 2, 74—75

Исследовалась степень сцепления камня (стекло, полевошпатово-кварцевый песчаник, кварцево-халцедоновый песчаник, доломитизированный известняк, мелкозернистый мрамор) с цементным р-ром с активностью в 30-суточном возрасте 400 *кг/см²*. Установлено, что состав пород и степень шероховатости поверхности камня мало влияют на силу сцепления. Единственным свойством камня, показатели которого пропорциональны изменениям предела прочности на отрыв от р-ра, является водопоглощение. Наибольшим сопротивлением отрыву от 8,3 до 9,2 *кг/см²* обладает доломитизированный известняк, которому свойственно наибольшее водопоглощение (от 3,26 до 3,94%). Описана методика исследования. М. Степанова

51136. Производство и применение бетонных кровельных плиток. Ригупа (Die Herstellung und Verwendung von Betondachsteinen. Rigupa), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 12, 853—859 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробное описание произ-ва плиток с использованием автомата. Из резюме автора

51137. Вибрирование, вибропрессование и внутреннее вакуумирование пустотелых элементов. Десов А. Е., Тр Н.-и. ин-та бетона и железобетона Акад. стр.-ва и архитект. СССР, 1957, вып. 1, 31—57

Изложен способ изготовления пустотелых элементов настила с помощью прессвакуумвкладышей. Указанный способ позволяет вакуумировать при равномерном уплотнении бетона изделия длиной до 3 *м*. М. Маянц

51138. Бетонирование способом введения раствора в смесь заполнителей. Брутганс (Príprava betónu oddelený́m spôsobom. Bruthans Zdeněk), Inžen. stavby, 1957, 5, № 11, 581—584 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Описаны требования к применяемым материалам, состав и приготовлен е р-ра и способ контроля. Из резюме автора

51139. Испытание бетона на шлакопортланд-цементе. Гриб, Уэрнер (Tests of concrete containing portland blast-furnace slag cement. Grieb William

E., Werner George), Public Roads, 1957, 29, № 10, 227—232 (англ.)

Приведены результаты испытания бетона на 5 шлакопортланд-цементах и 5 портланд-цементах, изготовленных из одинаковых клинкеров. Бетоны с вовлеченным воздухом, изготовленные на шлакопортланд-цементе, обладают пониженной прочностью при сжатии и изгибе в возрасте 3 и 7 дней, одинаковой прочностью в 28 дней и повышенной прочностью в 28 дней по сравнению с бетоном на портланд-цементе. Изменение В/Ц в бетоне мало влияет на соотношение между пределами прочности на сжатие и изгиб. Определение усадки бетона, вызванной потерей влаги, дало примерно одинаковые результаты для бетонов на портланд-цементе и на шлакопортланд-цементе. Испытания на морозостойкость продолжаются. И. Смирнова

51140. **Опыт определения удельной поверхности мелкого заполнителя для строительных растворов и бетонов. Ступаков Г. И.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 75—85

Рекомендуется определять уд. поверхность мелкого заполнителя пневматич. поверхностемером типа 3 Гипроцемента с конструктивными изменениями, внесенными САНИИРИ. Описаны принцип действия, методика измерения, приведена ф-ла для расчета. Наряду с вышеуказанным, рекомендуется также метод определения уд. поверхности по коэф. фильтрации воды сквозь слой песка. Последний может быть определен на приборе Тима-Каменского (приведена схема). М. Степанова

51141. **Тяжелый бетон как защита от излучения. Шефтер** (Schwerbeton als Strahlenschutz. Schäffter Wolfgang), Beton, 1957, 7, № 10, 309—312 (нем.; рез англ., франц.)

На основе опыта строительства первых реакторных установок в ФРГ приводится ряд составов тяжелых бетонных смесей с об. в. 3,4—6,2 *т/м³*. Для изготовления бетонов (Б) с об в. 3—5 *т/м³* могут быть использованы в качестве заполнителей песок, гравий, барит, свинцовая руда, железные руды и железный скрап. Для изготовления наиболее тяжелых Б применялся скрап в виде кусков размером от 6 до 20 *мм* и дробь размером 0,15—0,3 *мм* при расходе ~5,8 *т/м³*. Скрап должен быть обезжирен и в нем не должно содержаться органич. примесей, гаек и шайб. Расход цемента (Ц) составлял 232 *кг/м³* и воды 154 *л/м³*. Для создания экрана против нейтронов следует добавлять в бетонные смеси соединения бора в виде колеманита с содержанием 30—35% борной к-ты и борокальцита с содержанием 44—45% B_2O_3. В качестве вяжущего должен применяться Ц с повышенной сульфатостойкостью и пониженным тепловыделением (цемент II типа по американскому стандарту). Обычный Ц обладает повышенной хрупкостью и недостаточно огнестоек. Шлакопортланд-цемент не рекомендуется. Г. Копелянский

51142. **Ультразвуковой импульсный метод контроля качества бетона. Савчук А., Филипчинский А.,** Бетон и железобетон, 1958, № 2, 45—52

Приведены схемы и описание работы прибора бетоноскопа для определения качества бетона по скорости распространения ультразвуковых волн. Рассмотрены примеры расчета прочности бетона на сжатие по известной величине скорости распространения ультразвуковых волн. М. Степанова

51143. **Автоматические бетоносмесительные установки. Штади** (Automatische Beton-Mischanlagen. Aufwand-, Arbeitskraft- und Zeitersparnis bei hoher und gleichbleibender Qualität Stadie Alfons), Baumasch. und Bautechn., 1958, 5, № 1, 1—6 (нем.; рез. англ., франц.)

51144. **Технология изготовления силикатных и армосиликатных изделий. Красный И. М.** В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 67—76

Описываются основные свойства и технология произ-ва силикатных и армосиликатных изделий. В. Довжик

51145. **Об эффекте домола цемента для получения быстротвердеющего бетона на мелкозернистом песке. Елшин И. М., Пиловицкий Б. Н., Евтеев И. К.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 88, 75—82

Исследовались три метода улучшения свойств бетона (Б) на мелкозернистом песке (МП): введение укрупнителя, добавка сульфитно-спиртовой барды (ССБ) и тонкий домол цемента (Ц). Наиболее эффективным мероприятием снижения расхода Ц при изготовлении Б на МП оказался домол Ц. При всех случаях изготовления Б на МП целесообразно введение ССБ. Б. Варшал

51146. **Некоторые результаты исследований ударной прочности бетонов. Елшин И. М.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 88, 65—74

Описан прибор для испытания ударной прочности материалов, изготовленный по типу копра Мартенса. Приведены результаты испытаний ударной прочности бетона с целью установления зависимости ее от В/Ц, прочности при сжатии и вида заполнителя. Данные, полученные автором, позволили установить, что снижение В/Ц в бетоне приводит к росту его ударной прочности; бетоны на щебне обладают большей ударной прочностью, чем бетоны на гравии с тем же В/Ц при равной пластичности; введение добавки сульфитно-спиртовой барды приводит к возрастанию ударной прочности. Образцы бетона, твердевшие в воздушно-сухих условиях, обладают очень низкой ударной прочностью по сравнению с образцами, твердевшими в нормальных условиях. В. Горшков

51147. **Об испытаниях цементного раствора, нагнетаемого в каналы после натяжения арматуры. Шмид** (Über die Prüfung von Einpreßmörtel für Spannkanäle. Schmid Hermann), Beton- und Stahlbetonbau, 1957, 52, № 12, 297—302 (нем.)

Описаны применяемая аппаратура и ее работа. Е. Штейн

51148. **Метод подбора арматуры в бетонном массиве по усадочным напряжениям. Боровец С. А.,** Тр. Среднеаз.- н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 49—58

51149. **Применение водопоглощающей опалубки для бетонных и железобетонных конструкций. Ступаченко П. П.,** Тр. Дальневост. политехн. ин-та, 1957, 46, № 12, 1—11

51150. **Физические свойства тонких битумных пленок. Мак** (Physikalische Eingenschaften dünner Bitumenfilme. Mack Charles), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 10, 350—351 (нем.)

Определяли уд. силу сцепления стальных пластинок, склеенных пленкой из различных битумов. Прочность пленки линейно возрастает до максим. с увеличением толщины и затем линейно уменьшается. Пленка из каменноугольной смолы обладает максим. прочностью 193 *кг/мм²*, а пленка из битумов имеет прочность, равную ~140 *кг/мм²*. Добавление 5% каучука не влияет на прочность пленки, но оптимальная толщина пленки увеличивается. Для большинства исследованных битумов наблюдается линейная зависимость между логарифмами абс. вязкости и оптимальной толщиной пленки. Исключение состав-

ляют каменноугольная смола и смесь битума с каучуком. Несущая способность асфальто-песчаной смеси возрастает до определенной величины с увеличением содержания битума, а затем уменьшается.

И. Смирнова

51151. **Классификация битума. Орнштейн** (Tipizarea bitumurilor. Ornștein M.), Standardizarea, 1957, 9, № 10, 484—488 (рум.; рез. русск.)

Предлагается производить типизацию и классификацию битума по реологич. характеристикам. Анализируются существующие технич. условия и стандарты.

По резюме автора

51152. **Свойства и методы изучения материалов для покрытий дорог. Боницер** (Propriétés et méthodes d'études des matériaux enrobés pour revêtements routiers. Bonitzer J.), Construction, 1957, 12, № 11, 60—76, L (франц.; рез. англ.)

51153. **Производство бетона на битумном вяжущем и связанные с этим проблемы. Конибэр** (Manufacture of coated aggregate and its problems. Coneybeare C. H.), Quarry Managers' J., 1957, 41, № 1, 22—29 (англ.)

Приведены требования к исходным материалам, к смесительным установкам, а также классификация и технич. характеристика битумных смесей.

И. Смирнова

51154. **Улучшение водоустойчивости и технологических свойств битумо-минеральных смесей поверхностноактивными добавками. Лысихина А. И.**, Автомоб. дороги, 1958, № 1, 22—24

Применялись добавки торфяного, древесного и буроугольного дегтей, извести, цемента и добавки, получаемые на базе сульфитно-спиртовой барды (ССБ), отходов соапстока, всплывных масел, древесной смолы в соединении с солями железа, меди с применением в качестве дисперсионной среды мазута, каменноугольного и сланцевого масла, Дегти добавлялись в кол-ве 10—20% от веса битума; добавки на основе ССБ, отходов соапстока и т. д.— в кол-ве 1—2% от веса битума. Установлено, что добавки улучшают свойства битумо-минер. смесей, уменьшая водонасыщение и набухание и увеличивая водоустойчивость.

Б. Варшал

51155. **Динамические испытания стабильности при низкой температуре битумных смесей для дорожного покрытия. II. Экспериментальные исследования асфальта и асфальтовых смесей с добавкой резины. III. Экспериментальные исследования асфальта и асфальтовых смесей с добавкой искусственного и природного каучука. Итакура, Сугавара** (Dynamic tests on the stability of bituminous mixtures for povement at low temperature (II). Experimental researches on rubber blended asphalt and asphalt mixtures. (III). Experimental researches on reclaimed and natural rubber blended asphalt and asphalt mixtures. (Itakura Chuzo, Sugawara Teruo), Хоккайдо дайгаку когакубу кио, Mem. Fac. Engng Hokkaido Univ., 1956, 10, № 1, 59—88, № 2, 179—209 (англ.)

II. Изучали влияние добавки порошкообразной резины к битумным материалам при т-ре до —50°. Порошок резины в кол-ве 3—10% влияет на физ. свойства асфальта. Прочность на удар, т-ра размягчения и вязкость увеличиваются, а пенетрация уменьшается. Результаты годичной эксплуатации опытного участка шоссе в тяжелых условиях движения зимой показали, что асфальт с добавкой резины очень хорошо противостоит истиранию. Приведены обширные эксперим. данные. Библ. 10 назв.

III. В последние годы быстро возрастает число дорог с различными асфальтовыми покрытиями, содержащими каучук. Основные преимущества, обусловленные добавкой каучука, заключаются в повышении прочности, меньшей чувствительности покрытия к изменению т-ры, в меньшей истираемости при движении в холодную погоду и в большем сопротивлении скольжению. Приведены таблицы с результатами опытов и графики. Часть I см. РЖХим, 1958, 9285.

И. Смирнова

51156. **Новый ускоритель схватывания цементных растворов. Винарский М. С.**, Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1958, № 1, 13—14

Предлагается для сокращения сроков схватывания цементных р-ров использовать сернокислый глинозем — продукт обработки глины, каолина или нефелина серной к-той. При добавлении 3—6% товарного сернокислого глинозема (влажностью 21—26%) к р-ру тампонажного цемента Стерлитамакского з-да сроки схватывания сокращаются в 2—3 раза, прочность цементного камня незначительно повышается. Приведен способ изготовления быстросхватывающейся смеси.

М. Степанова

51157. **Применение химических добавок в строительных растворах и бетонах. Сизов В. Н.**, Бюл. строит. техн., 1958, № 1, 6—9

51158. **Экономичные канализационные системы с использованием асбоцементных труб. Олтемус** (Lower cost sewer systems with asbestos-cement pipe. Altemus Daniel F.), Amer. City, 1957, 72, № 12, 106—107 (англ.)

51159 К. **Оборудование цементной промышленности Чехословакии. Несвижский О. А., Козлов С. М.** М., Промстройиздат, 1957, 75 стр., илл., 3р. 55 к.

51160 Д. **Исследование механизма действия добавок гидрофильного пластификатора ССБ на цементное тесто, растворы и бетоны. Саркисян Р. Р.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1958

51161 Д. **Получение искусственных пористых заполнителей из глинистого сырья на агломерационных решетках. Васильков С. Г.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Н.-и. ин-т новых строит. материалов, отделки и оборуд. зданий Акад. стр-ва и архитект. СССР, М., 1958

51162 Д. **Исследование мелких песков Молдавии в целях применения их в бетонах и растворах. Луцковский Д. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. инж.-строит. ин-т, Кишинев, 1958

51163 С. **Гипс в качестве добавки к цементам** (Sádrovec jake přísada k cementům). Чехосл. стандарт 72 1206, 1957

51164 С. **Макадам асфальтовый насыпной** (Živičné vozovky. Vsypný makadam asfaltový). Чехосл. стандарт 73 6151, 1957

51165 П. **Способ обжига или спекания известняков и других карбонатов в газовых печах. Эйген** (Verfahren zum Brennen oder Sintern von Kalkstein oder sonstigen Karbonaten in gasbeheizten Öfen. Eigen Hans) [Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952063, 8.11.56

Патентуется способ обжига или спекания известняков и других карбонатов в газовой печи, при котором смесь горячих отходящих газов и горючих газов засасывается вентилятором и направляется вновь в печь.

М. Маянц

51166 П. **Состав замазки для заполнения трещин. Лангер** (Plaster composition for use in collapsible tubes. Langer Steven). Пат. США 2779682, 29.01.57

Предложен состав замазки для заполнения трещин, которая может храниться в тюбиках в течение дли-

тельного времени и быстро затвердевает при употреблении. Замазка изготовляется из 100 вес. ч. измельченного двуводного гипса, 3—5 ч. стабилизирующей добавки — карбоксиметилцеллюлозы и достаточного кол-ва воды (53—75 вес. ч.) для получения пластичной массы, которая будет свободно выдавливаться из тюбика. Б. Левман

51167 П. **Способ и установка для утилизации обезвоженного шлама.** (Verfahren und Anlage zur Vertilgung von Abwasserschlamm) [William A. Dundas, Harry J. Reynolds und Mabel Harrington]. Пат. ФРГ 965930, 27.06.57

Способ отличается тем, что к свежему шламу при его поступлении в пневматич. сушилку добавляется часть высушенного готового продукта, в то время как главная часть высушенного материала направляется прямо на обжиг. М. Маянц

51168 П. **Печь для обжига отраженным теплом. Терни, Зубжицкий** (Indirect heat calcining kiln. Turney Arthur Clinton, Zubrzycki Boleslaw J.) [F. L. Smidth & Co.]. Пат. США 2782019, 19.02.57.

Предлагаемый аппарат для обжига тонкомолотого порошкообразного материала без прямого соприкосновения его с источником тепла представляет собой горизонтальную реторту, разделенную продольной пористой диафрагмой на 2 камеры. Тонкоизмельченный материал через вертикальную трубу поступает на диафрагму, через которую снизу вдувается воздух. Аэрированный таким образом материал становится текучим и слоем толщиной 15—90 *см* (оптимально 20—30 *см*) продвигается между двумя теплопередающими стенками к разгрузочному концу. Эти стенки обогреваются снаружи при помощи горелок и передают полученное тепло материалу. Для низкотемпературных печей теплопередающие стенки могут быть изготовлены из соответствующего металла, а для более высокотемпературных (выше 540°) — из огнеупорных керамич. материалов, обладающих высокой теплопроводностью (напр., карборунда). Б. Левман

51169 П. **Пресс для непрерывного прессования неоднородных зернистых смесей с зернами с различными свойствами и разной величины, в частности бетонных смесей. Хаман** (Strangpresse für nichthomogene, körnige Massegemische unterschiedlicher Beschaffenheit und Größe der Teile, insbesondere für Beton. Hammann Henry) [Eisenwerke Mülheim/Meiderich A.-G.]. Пат. ФРГ 965687, 13.06.57

Пресс для непрерывного прессования бетонных смесей, с одновременным вибрированием смеси в направлении, перпендикулярном движению бруса. Е. Штейн

См. также: Спектральный анализ портланд-цемента и исходного сырья 50034. Р-ция взаимодействия алюмината Na с известью 49621. Защита бетона от коррозии 50727. Огнестойкость железобетона 50824

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

51170. **Тенденции в развитии установок по производству технологического кислорода.—** (Trends in tonnage oxygen plants.—), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 2, 91—94 (англ.)

Описана установка для получения 200 *т/сутки* кислорода чистотой 99,5%, отличающаяся высокой экономичностью в широких пределах изменения производительности, что особенно важно для использования O_2 в технологич. целях. Воздух сжимается пятиступенчатым турбокомпрессором до давл. 3,9 *ати* (воздух среднего давления — ВСД); часть воздуха отбирается за 3-й ступенью турбокомпрессора под давл. 1,8 *ати* (воздух низкого давления — ВНД); часть ВСД подвергается декарбонизации и дожимается поршневым компрессором до давл. 245 *ати*. Потоки ВНД и ВСД охлаждаются в трех пáрах регенераторов (две пары азотных и одна пара кислородных), где освобождаются от влаги и CO_2: на выходе из регенераторов т-ра ВНД —181°, а ВСД —173°, вследствие чего содержание примесей в 10 раз меньше, чем за регенераторами обычных установок. ВНД и ВСД подвергаются дополнительной очистке путем промывки жидким воздухом, полученным в результате конденсации расширенного в поршневом детандере воздуха высокого давления. Поток ВНД расширяется в турбодетандере, откуда поступает в ректификационную колонну. Часть ВСД также расширяется в двух турбодетандерах, после чего смешивается с дистиллятом колонны и поступает через переохладитель флегмы в регенераторы. Остальное кол-во ВСД направляется в испаритель колонны, где конденсируется, затем переохлаждается и дросселируется на верхнюю тарелку. Дистиллат колонны содержит 8% O_2, остальное — N_2; в кубе скапливается жидкий O_2, часть которого можно слить. Газообразный O_2 чистотой 99,65% поступает в регенераторы, переключающие органы которых устроены таким образом, что исключают загрязнение O_2 при переключениях (в результате продувок теряется 3—4% O_2). Жидкий O_2 из куба колонны спец. насосом непрерывно прокачивается через адсорбер для очистки от примесей углеводородов. Установка оснащена автоматич. регулирующими приборами; она может работать в широком диапазоне нагрузок и при различном соотношении кол-в газообразного и жидкого O_2. При получении ежесуточно 186 *т* газообразного и 14 *т* жидкого O_2 чистотой 99,5% расход энергии составляет 0,525 *квт-ч/нм³*. Рассмотрены характерные особенности установок технологич. O_2, сооружаемых в США. Ю. Петровский

51171. **Новое в области промышленного производства кислорода. Дабс** (Recent developments in industrial oxygen production. Dubs M. A.), Fluid Handling, 1958, № 96, 11—14 (англ.)

Особенностью большинства установок технологич. O_2 является неравномерность потребления O_2, что требует создания резерва для снабжения в периоды пиковых нагрузок. Современные установки оборудуются бустер-компрессорами, заполняющими ресиверы высокого давления O_2 в периоды сокращенного потребления, а также емкостями для хранения значительных кол-в жидкого O_2. В периоды пиковой нагрузки осуществляются газификация жидкого O_2 и дросселирование газообразного O_2 из ресиверов до давления, определяемого технологич. требованиями. Большинство установок технологич. O_2 работает по циклу низкого давления (воздух сжимается до давл. 4,2—7 *ати*) с применением регенераторов со встроенными в них теплообменными поверхностями для нагревания продукционного O_2, который при этом не загрязняется влагой и CO_2. Незамерзаемость регенераторов достигается путем отбора части воздуха при т-ре —100°; этот поток подвергается дополнительной очистке в адсорберах, расширяется в турбодетандере и вводится в верхнюю колонну воздухоразделительного аппарата. Жидкий O_2, получаемый в межтрубном пространстве конденсатора, непрерывно циркулирует через адсорбер, где происходит поглощение примесей углеводородов. В ректификационных колоннах применяются ситчатые тарелки. Продукционный O_2 сжимается турбокомпрессором до давления, определяемого технологич. требо-

ваниями. Широко используется автоматизация, значительно снижающая затраты на произ-во O_2.

Ю. Петровский

51172. О получении кислорода химическим способом. Мухленов И. П., Саркиц В. Б., Дыбчикова А. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 43—51

Предложен и экспериментально исследован хим. метод получения O_2 по схеме, включающей контакт нагретой до 600—650° SO_2 с твердым окислителем в зоне кипящего слоя для окисления до SO_3. Смесь SO_2 и SO_3 нагревается до 950—1000°; при этом SO_3 почти полностью диссоциирует на SO_2 и O_2. Горячая смесь SO_2 и O_2 охлаждается в теплообменниках, нагревая прямой поток, направляемый в контактный аппарат. Смесь SO_2 и O_2 при 250—300° направляется в испаритель жидкой SO_2, где охлаждается до 45—50° и проходит контактный аппарат для улавливания примесей SO_3. Очищ. смесь SO_2 и O_2 направляется в конденсатор, где охлаждается до −25°; SO_2 сжижается, а газообразный O_2 направляется на окончательную очистку от примесей SO_2. В установке два контактных аппарата, работающих поочередно: в одном происходит окисление SO_2, через другой продувается горячий воздух для окисления твердого окислителя (колчеданный огарок, активная окись железа или ванадиевый катализатор марки БАВ с 8—12% пятиокиси ванадия).

А. Ровинский

51173. Воздухоразделительный аппарат с колонной для извлечения аргона. Кнапп, Хук (Luftzerlegungs-Apparatur mit Nebenkolonne zur Argon-Gewinnung. Knapp H., Huck A.), Chem. Ingr-Techn., 1958, 30, № 1, 7—13 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследован процесс разделения воздуха в колонне (К) двойной ректификации с отбором газообразной аргонной фракции, подвергаемой ректификации в аргонной К, состоящей из одной концентрационной секции, с получением сырого Ar. Жидкость, стекающая по тарелкам аргонной К, возвращается в верхнюю К воздухоразделительного аппарата. В конденсатор аргонной К направляется вся жидкость из испарителя нижней К: здесь происходит частичное ее испарение, и оба потока (пар и жидкость) поступают в верхнюю К. При расчете ректификации трехкомпонентной смеси O_2-Ar-N_2 использованы соотношения, установленные Хаузеном (Hausen H., Z. angew. Phys., 1952, 4, 41) и Харбертом (Harbert W. D., Industr. and Engng Chem., 1945, 37, 1162). Построена серия графиков, облегчающих расчет ректификации (составление материального баланса; определение состава и кол-ва отбираемой аргонной фракции; состава жидкости, стекающей из аргонной К; выхода Ar). По указанной схеме степень извлечения Ar из перерабатываемого воздуха может по расчетным данным достигать 80% даже при получении жидкого O_2; при получении газообразного O_2 она должна еще возрасти. Опытные данные, полученные на полупромышленной установке, полностью подтвердили результаты расчетного анализа.

Ю. Петровский

51174. Методы распределения кислорода потребителям. Энгквист (Methods for the distribution of oxygen to small and medium consumers. Engqvist Evert), AGA-Journal, 1957, Aug., 31—33 (англ.)

В США для доставки O_2 к потребителям, расходующим небольшие кол-ва O_2, широко применяются батареи из обычных 40-*л* баллонов высокого давления, присоединенных к общему раздаточному стенду: передвижные на грузовых автомашинах (81 баллон на 468 $нм^3$ O_2) и на прицепах (40 баллонов на 240 $нм^3$ O_2), а также стационарные хранилища разной емкости.

А. Ровинский

51175. Применение кислорода в производстве стали. Аверстен (The use of oxygen in the manufacture of steel. Aversten Joel), AGA-Journal, 1957, Aug., 24—30 (англ.)

51176. Турбодетандеры. Лейди (Low-temperature expansion turbines. Lady E. R.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 128—131 (англ.)

Рассмотрены основные этапы развития и применения турбодетандеров (Т). Кратко описаны некоторые типы Т, выпускаемые в Англии и США. Указаны применяемые конструкционные материалы и отмечены перспективные области использования Т, в частности в установках для разделения природных и промышленных углеводородных газов и сжижения водорода. Библ. 6 назв.

Г. Рабинович

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 51177—52565 № 15 10 августа 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

51177. **Продукты нефтехимической промышленности.** Дюкен (Pétrochimie et dérivés. Duquesne J.), Mécanic, 1957, № 3 (франц.)

Обзорная статья. Я. К.

51178. **Успехи нефтехимической промышленности.** II. **Коллинсвуд, Макинтош, Стейнер** (Recent developments in petroleum chemicals — II. Collinswood P. N., Mackintosh C. F. M., Steiner H.), Petrol. Times, 1957, 61, № 1554, 195—197 (англ.)

Обзор современного развития нефтехим. пром-сти в США, Канаде, Японии и некоторых странах Западной Европы. Библ. 17 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 29688. Е. Покровская

51179. **Возможности развития нефтехимической промышленности в Аргентине. Райклс** (La Argentina ofrece grandes oportunidades para la industria petroquímica. Rikles Bernardo), Plásticos, 1956, 3, № 13, 20—27, 62 (исп.)

Кратко сообщается о произ-ве и импорте важнейших продуктов хим. переработки нефти в Аргентине по данным 1953 г. и рассматриваются перспективы дальнейшего развития нефтехим. пром-сти в стране. В. Щекин

51180. **Ацетилен в современной химии. III. Современные процессы получения производных ацетилена.** Химия Реппе. **Тиле** (El acetileno en la química moderna. III. Procedimientos modernos de fabricación de derivados del acetileno. La química de Reppe. Thiele Wolfgang E.), Ciencia (México), 1955, 15, № 11-12, 265—278 (исп.)

Библ. 65 назв. См. РЖХим, 1957, 52300. В. Щ.

51181. **Хлорпроизводные метана, их производство и значение в промышленности Бельгии. Декурьер** (Les chlorométhanes leur production et leur signification dans l'industrie belge. Decourrière Roger), Industrie (Belg.), 1957, 11, № 2, 94—96 (франц.)

С 1957 г. в Бельгии введен в действие з-д по прямому термич. хлорированию CH_4 (I). Сырьем служит очищ. I и электролитич. Cl_2. Из смеси получаемых хлорпроизводных ректификацией выделяют CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Образовавшийся HCl-газ перерабатывают в HCl-кислоту. З-д должен покрыть потребность Бельгии, Голландии и Люксембурга в продуктах хлорирования I. С. Гордон

51182. **Производство хлористого винила в Японии. Мидзутани,** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 11, 584—587 (японск.)

51183. **Дихлорэтан. Бхатнагар, Кулур** (Ethylene dichloride. Bhatnagar R. K., Kuloor N. R.), Chem. Age India, 1956, 7, № 2, 59—61 (англ.)

При существующих методах получения 1,2-дихлорэтана хлорированием этилена, вследствие экзотермичности р-ции и плохого смешения газов, образуется также HCl, заставляющий применять оборудование из металла, устойчивого к коррозии. По предлагаемому методу процесс проводят в вертикальной насадочной колонне, куда вводят этилен и Cl_2. Дихлорэтан, содержащий немного растворенного катализатора, циркулирует с помощью насоса через башню и теплообменники. Это способствует лучшему перемешиванию газов и эффективному удалению тепла, благодаря чему устраняется р-ция замещения и образование HCl, что позволяет изготовлять реактор из обычной стали или чугуна. Процесс проверен на опытной установке с чугунным реактором. Н. Лапидес

51184. **Разделение сложных смесей продуктов нефтехимического синтеза на установках компании Целанез (Канада). Гопкинс, Фрич** (How Celanese separates its complex petrochemical mixtures. Hopkins W. C., Fritsch J. J.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 8, 361—363 (англ.)

Для разделения сложных смесей спиртов и кетонов, получаемых окислением углеводородов, применяют экстрактивную и азеотропную перегонку. Е. Покровская

51185. **Получение альдегидов и спиртов методом оксосинтеза. Силич М. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 59—64

Обзор, в котором рассматриваются механизм, основные параметры и технология процесса получения альдегидов (I) и спиртов (II) из олефинов и водяного газа методом оксосинтеза в присутствии Со-катализатора. Приведены некоторые показатели, характеризующие объем промышленного произ-ва I и II методом оксосинтеза в США и Англии, расходные коэф. на 1 *т* *н*-C_4H_9OH (из пропилена) и сравнительные показатели капитальных затрат при получении *н*-C_4H_9OH методом оксосинтеза и из CH_3CHO. Библ. 18 назв. О. Черноцов

51186. **Равновесие пар — жидкость в системе уксусный ангидрид — пропионовая кислота. Голубев И. Ф., Олевский В. М.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 58—62

Основные трудности при ректификации $(CH_3CO)_2O$, т. кип. 139,6°, возникают при отделении от C_2H_5COOH, т. кип. 141,0°. Фазовое равновесие в системе чистых $(CH_3CO)_2O$, d_4^{20} 1,0825, и C_2H_5COOH, d_4^{20} 0,9937, было изучено в приборе циркуляционного типа в атмосфере N_2, состав бинарной смеси определяли по уд. весу. Определены равновесные кривые при 760, 550, 400, 340 и 200 *мм* рт. ст., оказавшиеся близкими друг другу. Приведены таблица зависимости уд. веса от состава смеси и таблица полученных результатов, а также схема прибора. К. Склобовский

51187. **Итаконовая кислота. Получение, свойства, области применения.** Бедюно (L'acide itaconique. Préparation-Propriétés-Emplois. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1955, 58, № 1217, 341—346; № 1218, 385—389, 391 (франц.)

Обзор. Я. К.

51188. **Получение циклогексиламина гидрированием анилина. Наумов А. И., Гельдельберг Е. И., Лаптева Е. Г.** (Příprava cyklohexylaminu hydrogenací anilinu. Naumov A. I., Geldelberg E. I., Laptěvová E. G.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 11, 579—581 (чешск.; рез. русск., англ.)

Гидрирование анилина (I) проводили в газовой фазе на разных катализаторах при обычном давлении в нагреваемой кварцевой трубке. Состав продукта определяли разгонкой на колонке. Рассматривались две р-ции $C_6H_5NH_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}NH_2$ (*А*) и $2C_6H_{11}NH_2 \rightleftarrows NH_3 + (C_6H_{11})_2NH$ (*Б*). На катализаторе Ni/Al_2O_3 процесс идет гладко при 180—230°, при молярном соотношении $I : H_2 = 1 : 15$ и времени контактирования 3—4 сек. Этот катализатор, активируя обе р-ции, проявляет наибольшую активность в р-ции *Б*. Смешанный катализатор CoO — CaO при 190—200° активен только в р-ции *А*. Такая избирательность катализаторов дает возможность получать преимущественно либо $C_6H_{11}NH_2$ (II), либо $(C_6H_{11})_2NH$ (III). Легкость протекания и обратимость р-ции *Б* над Ni/Al_2O_3 делает возможным практически полное превращение I в II или в III, добавлением к исходной смеси определенного кол-ва продуктов, соответствующих равновесному составу. Отдельно изучена р-ция $(C_6H_{11})_2NH + NH_3 \rightleftarrows 2C_6H_{11}NH_2$ и активирующее влияние H_2 на ее протекание. Найдена константа равновесия 0,48 при 190° и установлено, что с увеличением конц-ии H_2 от 0 до 1 моля на 1 моль III скорость р-ции возрастает почти линейно. Авторы считают, что на Ni-, Co- и Cu-катализаторах, нанесенных на активированную Al_2O_3, должны протекать и аналогичные р-ции III с аминами типа NHRR'. Т. Зварова

51189. **Синтез дифенила из бензола под давлением. (1). Влияние изменения технологического процесса и характеристика осаждаемого углерода. Хосака, Такэхиса** (Hosaka, Yoshinobu, Takehisa Masaaki), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, 52, № 1, 30—34, iv (японск.; рез. англ.)

Дифенил (I) обычно получают конденсацией C_6H_6 (II) при 800° и атмосферном давлении. Синтез I под давлением ранее не проводили. В настоящей работе изучен синтез I из II при 10—60 *ат* с тем, чтобы увеличить выход I, снизить т-ру р-ции и тем самым удлинить срок службы реактора и снизить термич. разложение II. Изучением влияния объемной скорости (ОС), давления, т-ры и характеристики осаждаемых углеродистых в-в установлено: 1. Конверсия II в I и II в трифенил отвечает ур-нию $(OC)^{-0,7\sim-0,3}$ и $(OC)^{-0,1}$ соответственно. 2. Скорость р-ции пропорциональна квадрату давления; р-ция является гомог. р-цией второго порядка. 3. Конверсия II в I и II в трифенил постоянна и не зависит от т-ры р-ции. В синтезе под давлением, где конверсия проходит на 10—20% за один проход, т-ра р-ции при той же ОС может быть снижена на $\sim 100°$, по сравнению с т-рой р-ции при обычном давлении. 4. Элементарным анализом и изучением дифракции рентгеновских лучей установлено, что углеродистые в-ва осаждаются в виде порошка или смолы. Под давлением кол-во порошкообразной формы, получаемой при каталитич. разложении II, может быть снижено. Я. Данюшевский

51190. **Синтез фенола и ацетона из кумола. I. Предварительная оценка метода производства фенола и возможности его применения в отечественных условиях. Лещинский, Трещанович** (Synteza fenolu i acetonu metodą kumenową. I. Wstępna ocena metody produkcji fenolu oraz możliwości jej wprowadzenia w warunkach krajowych. Leszczyński Z., Treszczanowicz E.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 664—668 (польск.)

Описана полузаводская установка для получения фенола алкилированием C_6H_6 пропиленом, окислением полученного кумола до гидроперекиси и разложением последней на ионообменной смоле (вофатит Р). Выход фенола, считая на C_6H_6, 85%. Рассмотрены экономич. показатели процесса в условиях ПНР. Приведена технологич. схема процесса. Т. Амбрух

51191. **Фенол из кумола. Шаррерон** (Le phénol au cumène. Charreyron), France-inds, 1956, 3, № 18, 31 (франц.)

В течение нескольких лет во Франции эксплуатируется з-д по произ-ву синтетич. фенола (I) из бензола (II) через кумол (III), мощностью 60 *т* I в сутки, работающий по непрерывному процессу: II каталитически конденсируют с пропиленом, образующийся III окисляют в гидроперекись III, которую далее расщепляют на I и ацетон. Побочными продуктами процесса являются ацетофенон, α-метилстирол, диизопропилбензол и др. Л. Песин

51192. **Выделение 3,5-диметилфенола по методу алкилирования. Кельцева О. Б., Мошкин П. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 11—17

3,5-Диметилфенол (I) в отличие от других изомеров не образует *трет*-бутильных производных при алкилировании изобутиленом (II) и может быть отделен от продуктов алкилирования экстракцией р-ром NaOH, в котором алкилированные продукты не растворяются. Из технич. ксиленола (III), полученного из легкосредней фракции смолы высокотемпературного коксования, перегонкой выделяют фракцию (69% от III) с т. кип 103—125°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5353, *d* 1,0188. Через слой фракции при 70° и скорости мешалки 1200 об/мин барботируют II со скоростью 3,5—4 *л/час* на 60—70 *г* фракции III. 75—80%-ный II получают дегидратацией *изо*-C_4H_9OH над Al_2O_3. После окончания поглощения II (привес 64—74%) реакционную смесь выдерживают 30—40 мин. при 100° и обрабатывают 10%-ным NaOH. Охлажд. щел. р-р экстрагируют C_6H_6 для извлечения нерастворимых в щелочи продуктов, обрабатывают 20%-ной H_2SO_4 (до слабокислой р-ции) и выделяют I, т. пл. 64,5—65°. Из эфирного экстракта кислого маточного р-ра дополнительно выделяют I, выход 23,8%. Нерастворимые в щелочи продукты и бензольный экстракт дезалкилируют нагреванием с конц. H_2SO_4 (0,2%) при 205—210° в течение 6 час. Метод применим для выделения I из фракции, содержащей 35—40% I, и после предварительного упаривания при 20 *мм* из фракции, содержащей 5—7% I. Из ксиленольной фракции с т. кип. 103—125°/20 *мм*, *n* 1,5345, *d* 1,020, выделенной из фенолов подсмольных вод, полученных при полукоксовании черемховских углей, аналогично получают 9,5% I. Вместо II в этом случае применяют бутан-бутиленовую фракцию, содержащую 15—16 об.% II. Содержание I в алкилированных продуктах определяют рефрактометрич. методом. Г. Никишин

51193. **Опытная установка для получения бутадиена из бутана.** **А л т е н л и у, Б о е ш а н** (Instalaţia experimentală pentru prepararea butadienei din butan. A l t e n l i u T., B o e ş a n I.), Rev. chim., 1957, 8, № 10, 661—664 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Дано краткое описание технологич. схемы опытной установки, сконструированной нефтехим. институтом.

Резюме авторов

51194 С. **Иодистый этил (реактив)** (Ethyljodid). Чехосл. стандарт 686211, 1957

51195 С. **Дихлорэтан технический** (Dichlóretán technický). Чехосл. стандарт 660115, 1957

51196 С. **Ацетон (реактив).** (Acetón). Чехосл. стандарт 686000, 1957

51197 С. **Диоксиацетон (реактив)** (Dihydroxyaceton). Чехосл. стандарт 687131, 1957

51198 С. **Муравьиная кислота техническая** (Kwas mrówkowy techniczny). Польск. стандарт C-83000, 1956

51199 С. ***dl*-Валин (реактив)** (dl-Valin). Чехосл. стандарт 686789, 1957

51200 С. **Ацетиламиномалоновой кислоты этиловый эфир (реактив)** (Acetaminomalonan ethylnatý). Чехосл. стандарт 686004, 1957

51201 С. **Креатин (реактив).** (Kreatin). Чехосл. стандарт 686400, 1957

51202 С. **Креатинин (реактив)** (Kreatinin). Чехосл. стандарт, 686401, 1957

51203 С. **Натрий салициловокислый (реактив).** (Salycylan sodný). Чехосл. стандарт 686634, 1957

51204 С. **Кислота сульфаниловая (реактив)** (Kyselina sulfanilová). Чехосл. стандарт 686334, 1957

51205 С. ***dl*-Триптофан (реактив)** (*dl*-Tryptofan). Чехосл. стандарт 686018, 1957

51206 С. **Триаминооксипиримидин (реактив)** (Triaminohydroxypyrimidin). Чехосл. стандарт 686618, 1957.

51207 П. **Этилирование олефинов.** **К л о с с о н, К о л к а, Л и д ж е т т** (Ethylation of olefins. C l o s s o n R e x D., K o l k a A l f r e d J., L i g e t t W a l d o B.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2751426, 19.06.56

Реакцией этилена (I) с ациклич. олефинами, имеющими по крайней мере 1 аллильный атом Н, в присутствии 0,01—10% (лучше 0,1—5%) органич. соединений щел. металлов (напр., C_6H_5Li, C_6H_5Na, $C_6H_5CH_2Na$, $C_6H_5CH_2K$, $C_{10}H_7K$, C_2H_5Li, C_2H_5Na, C_4H_9Li, C_3H_7Na, $C_5H_{11}Na$, $C_6H_{13}K$, C_4H_9Cs, лучше алкенилметаллы, напр. натрийбутилены, натрийпропилены, натрийпентены, калийгексены, калийбутилены) при 50—250° (100—200°) и 10—2000 *ат* (10—200 *ат*) получают олефины, в которых аллильные Н замещены на C_2H_5-группу. Р-цию можно проводить в среде р-рителя, напр. *н*- и *изо*-C_8H_{18}, C_6H_6, циклогексане, *трет*-$C_5H_{11}C_6H_5$, *трет*-$C_7H_{15}C_6H_5$, или разбавителя, напр. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, N_2, He, Ne. Указанным методом этилируют C_3H_6, бутен-1 и -2, *изо*-C_4H_8, пентен-1 и -2, гексен-1, -2 и -3, гептен-1, -2, -3 и -4, октен-1, -2, -3 и -4, нонен-1, -2, -3, -4 и -5, децилены, ундецилены и додецилены, имеющие аллильные атомы Н, изомерные метилбутены, метилпентены и тетраметилэтилен. В указанных условиях р-ции возможна изомеризация исходных олефинов с изменением положения C=C-связи. Напр., пентен-1 частично превращается в пентен-2, что приводит затем к получению смеси продуктов этилирования. Для разделения смесей пользуются, напр., фракционной перегонкой. Способ может быть непрерывным или периодич. Возможно пропускание реагентов в жидкой или паровой фазе (или смешанной) над катализатором (К); возможно также проведение процесса в присутствии суспендированного К. Кислород разлагает К, поэтому р-цию проводят в отсутствие O_2 (содержание его $<$ 0,5%); если увеличивают кол-во К, то содержание O_2 может быть больше указанного. В автоклав с мешалкой, наполненный N_2, помещают 470 ч. гексена-1, 53 ч. натрийгексена-1 и 260 ч. C_6H_{14}. Автоклав нагревают до 100° и вводят в него I до давл. 27 *ат*. В течение 75 мин. периодич. введениями I поддерживают давл. 34—46 *ат*, а т-ру 100—182°. Автоклав охлаждают до $\sim$ 20°, К разлагают смесью воды с C_2H_5OH. Органич. слой моют водой, сушат и перегоняют на колонне. Получают 26,8 ч. (4,25%) 3-этилгексена-1, т. кип. 110—111°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4071, d_4^{20} 0,7133, бромное число 154,6 и 25,4 ч. (4,05%) *н*-октена, т. кип. 117,4—122,8°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4125—1,4179, d_4^{20} 0,7200—0,7295, бромное число 125—169. Продукты этилирования олефинов служат промежуточными в-вами, компонентами моторного топлива и р-рителями.

И. Шалавина

51208 П. **Разделение смесей высших спиртов.** **Н а к а д з и м а** [Сокэн кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 7069, 3.10.55

Смесь насыщ. высших спиртов (I) и ненасыщ. высших спиртов (II) растворяют в парафиновых углеводородах (УВ), содержащих низкокипящие УВ, напр. *н*-гексан; при охлаждении выделяются I. 300 *г* смеси высших спиртов [йодное число (ЙЧ) 60,2], полученной из китового жира, растворяют в 1200 *г* технич. *н*-гексана, охлаждают до —8° и выделившиеся кристаллы отфильтровывают; из твердой фракции выделяют 100 *г* I (ЙЧ 1,5), содержащих главным образом цетиловый спирт, и из жидкой фракции 184 *г* II (ЙЧ 94), содержащих главным образом олеиловый спирт. 50 *г* смеси высших жирных спиртов (ЙЧ 110,2, ацетильное число 180,1), полученных гидрированием соевого масла, растворяют в 150 *г* парафиновых УВ с т. кип. 50—60°, охлаждают до —10° и отфильтровывают кристаллы, из твердой фракции выделяют 9 *г* I (ЙЧ 13,7) и из жидкой фракции 37 *г* II (ЙЧ 132,8).

С. Петрова

51209 П. **Получение фторированных спиртов, альдегидов и насыщенных углеводородов.** **Б е с т и а н, Р е н** (Verfahren zur Herstellung von fluorierten Alkoholen, Aldehyden und gesättigten Kohlenwasserstoffen. B e s t i a n H e r b e r t, R e h n K a r l) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning] Пат. ФРГ 1007771, 17.10.57

Указанные в-ва получают р-цией фторолефинов или циклоолефинов, не содержащих иного галоида, кроме F, с CO и H_2 в присутствии Co-катализаторов при $\geqslant$100° и $\geqslant$50 *ат*, в инертном р-рителе или без него. Напр., в автоклав емк. 2 *л* помещают 585 *г* гексафторциклобутена, т. кип. 2°, 6,4 *г* $Co_2(CO)_8$, 120 *мл* C_6H_6, H_2 (60 *ат*) и CO (90 *ат*) и нагревают до 175°. Затем вводят эквимолярную смесь H_2 и CO до общего давл. 290 *ат* и продолжают нагревать 5 час. Перегонкой продукта р-ции (557 *г*) получают 1,2-дигидрогексафторциклобутан (предположительно *транс*-форму), т. кип. 63°, $n^{20}D$ 1,298, d_4^{20} 1,5795, и 1-оксиметил-2-гидрогексафторциклобутан, т. кип. 140—142° (49°/12 *мм*), $n^{20}D$ 1,3502, d_4^{20} 1,5989, *n*-нитробензоат, т. пл. 85°. 180 *г* $CH_2{=}CF_2$, 10 *г* $Co_2(CO)_8$, 400 *г* кумола и водяной газ (I) (180 *ат*) нагревают до 120° (макс. давл. 255 *ат*). Затем нагревают 2 часа до 140° (давл. 235 *ат*). Получают 598 *г* 22%-ного р-ра, 3,3-дифторпропанола-1 (II) в кумоле, $n^{20}D$ 1,4606, выход 49%. Перегонка дает азеотропную смесь 79% II и 21% кумола (т. кип. 28°/12 *мм*). *n*-Нитробензоат II имеет т. пл. 48°. Побочно образуется полугидрат дифторпропионового альдегида (III), т. пл. 81°, из которого действием P_2O_5 + + H_2SO_4 получают безводн. альдегид, т. кип. 25—30°, полимеризующийся при низкой т-ре. Полимер нерастворим в к-тах и органич. р-рителях, размягчается при 130° и деполимеризуется при 230°. Динитрофенилгидразон дифторпропионового альдегида, т. пл. 129°.

При использовании вместо кумола парафина с т. кип. 250—300° дифторпропанол выделяют разгонкой в чистом виде, т. кип. 101—102°, $n^{20}D$ 1,3464. Аналогично из $CF_2=CF_2$ получают 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1, т. кип. 106—107°, $n^{20}D$ 1,3200, *n*-нитробензоат, т. пл. 47°. 192 *г* $CH_2=CF_2$, 250 *г* C_6H_6, 1,25 *г* $Co_2(CO)_8$ и **I** (180 *ат*) нагревают до 140°, причем давление поддерживают постоянным путем добавления 105 *ат* **I**. Получают азеотроп с т. кип. 70—80°, из которого кристаллизуется **III**. В остатке получают 33 *г* продуктов конденсации, $n^{20}D$ 1,4895. 188 *г* $CH_2=CF_2$, 10 *г* $Co_2(CO)_8$ и **I** (160 *ат*) нагревают до 138° (макс. давл. 225 *ат*). Отгоняют фракцию с т. кип. 93°, $n^{20}D$ 1,3666, из нее кристаллизуется **III**. 105 *г* $CF_2=CF_2$, 10 *г* $Co_2(CO)_8$ и **I** (150 *ат*) нагревают 1 час до 150°. Получают 60 *г* продукта, перегонка которого дает фракцию с т. кип. 80—120°, откуда через *n*-нитробензоат получают 30 *г* чистого 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, т. кип. 107°, $n^{20}D$ 1,3200. Фторированные спирты и альдегиды применяются в качестве полупродуктов. Б. Дяткин

51210 П. Получение моновиниловых эфиров многоатомных спиртов. Валлинг, Фербер (Verfahren zur Herstellung von Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole. Walling Ernst, Faerber Gerhard) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958383, 21.02.57

Получение моновиниловых эфиров многоатомных спиртов, имеющих гидроксильные группы в положениях 1,2 или 1,3 или в более удаленных положениях, р-цией спирта с C_2H_2 затруднено вследствие образования циклич. ацеталей. Установлено, что при повышенной т-ре в присутствии щелочей и при пропускании через спирт настолько сильного газового потока (C_2H_2 или C_2H_2 в смеси с инертным газом), что образовавшийся эфир сразу уносится из реакционной зоны, выход эфиров достаточно высок. В железном реакторе (высота 100 *см*, диам. 7 *см*, емк. 3,8 *л*) медленно нагревают до 200° 2000 *г* 7%-ного р-ра KOH в этиленгликоле (I), образовавшуюся воду отдувают сухим N_2 и через р-р пропускают 80—180 *л/час* сухого, нагретого C_2H_2. Дистиллят ректифицируют на насадочной колонке. Выход моновинилового эфира **I** 50—70% (зависит от силы тока C_2H_2), циклич. ацеталей и неизмененного **I** 5—20%, дивиниловый эфир **I** не образуется. Из 6,8%-ного р-ра KOH в I при 202° и токе C_2H_2 130 *л/час* получают 80 *г/час* 66%-ного моновинилового эфира **I** (18% этиленэтилиденового эфира (II) и следы I). При пропускании при 198° через 2,7%-ный р-р KOH в I C_2H_2 и I с такой скоростью, чтобы кол-во жидкости в сосуде оставалось постоянным, дистиллят содержит 40% моновинилового эфира **I**, 4% **II** и неизмененный **I**. Нагревают 4,9%-ный р-р KOH в пропиленгликоле до 188°, воду отдувают сухим N_2 и при пропускании 100 *л/час* C_2H_2 получают 60 *г/час* 73%-ного моновинилового эфира пропиленгликоля, т. кип. 76°/60 *мм*. При аналогичной обработке 4,2%-ного р-ра KOH в триметиленгликоле (III) (5 час., 180 *л/час* C_2H_2 и 100 *л/час* N_2) получают 90 *г* дистиллята, содержащего 78% азеотропной смеси моновинилового эфира **III** и **III** (86% моновинилового эфира III) и 22% 2-метил-1,3-диоксана. Пропусканием смеси N_2 и C_2H_2 через 1%-ный р-р KOH в диэтиленгликоле (IV) отгоняют азеотропную смесь **IV** с моновиниловым эфиром **IV**. Остаток содержит **IV** и 3—5% дивинилового эфира **IV**. К. Склобовский

51211 П. Получение 2-этилгексеналя. Накамура Кокки, Эгава Ивао, Хасунума Кэн [Синнихон тиссо хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 4670, 18.06.56

При получении $CH_3(CH_2)_2CH=C(C_2H_5)CHO$ ежечасным прибавлением 100 *мл* C_3H_7CHO (I) в 100 *мл* 2%-ного NaOH при 80° (по обычному методу) образуется ~90% $CH_3(CH_2)CH=C(C_2H_5) \cdot CHO$ и ~10% нерастворимого высокомол. конденсата (II). Для уменьшения образования II к I предложено прибавлять 1—10% ранее полученных II, при этом получают следующие результаты [указано кол-во добавленного II (в % к C_3H_7CHO) и кол-во образовавшихся II]: 0, 3,8; 3, 1,8; 5, 1,1; 10, 0,5; 15, 0,5. Б. Ф.

51212 П. Получение хлорфторакриловых кислот (Acides chlorofluoroacryliques et leur procédé de préparation) [General Aniline & Film Corp.]. Франц. пат. 1112836, 19.03.56

Кислоты общей ф-лы $CClX=CXCOOH$, (X — атомы F или один X — F, другой X — Cl), напр. $CCl_2=CFCOOH$, $CClF=CClCOOH$ или $CClF=CFCOOH$, а также их эфиры, амиды и соли получают р-цией гексагалоидпропилена с безводн. H_2SO_4, HSO_3Cl, органич. сульфокислотами (CH_3SO_3H, $C_2H_5SO_3H$ или их смеси) с последующим гидролизом продукта р-ции. Исходные гексагалоидпропилены ф-лы $CClX=CXCX_3$ (X — Cl или F) получают дегидрогалогенированием гептагалоидпропана C_3HClX_6 (X — Cl или F), предпочтительно действием основания (в виде р-ра в низшем спирте) на 1,1,2,2,3,3-гептагалоидпропан ф-лы $CHXClCX_2CX_3$ (X — Cl или F), получаемый присоединением тригалоидметана к тетрафторэтилену или хлортрифторэтилену; последние получают дехлорированием $CClF_2CClF_2$ и CCl_2FCClF_2 соответственно. В колбу емк. 200 *мл*, снабженную мешалкой, термометром, прямым холодильником, из которого конденсат стекает в 50%-ный р-р NaOH, и делительной воронкой, загружают 39,2 *г* H_2SO_4 (моногидрат) и 20 *г* 1,1,3-трихлор-2,3,3-трифторпропилена, смесь нагревают ~ 85 мин., причем т-ра смеси повышается с 85 до 135° и гексахлорпропилен постепенно растворяется по мере выделения HCl, дополнительно нагревают 24 мин. на водяной бане и добавляют по каплям 5,4 *мл* воды. После введения 0,2 моля воды 3,3-дихлор-1,1,2-трифтораллилсерная к-та гидролизуется почти полностью. После этого помещают колбу в ледяную воду и, не прекращая перемешивания, постепенно добавляют 32,4 *мл* холодной воды, отфильтровывают и высушивают β,β-дихлор-α-фторакриловую к-ту (I), выход 88%, т. пл. 68° (из воды), кислотное число 354. **I** легко этерифицируется действием CH_3OH или 2-бутоксиэтанола; образующиеся эфиры являются пластификаторами для различных пластич. масс. Метиловый эфир **I** дает с р-ром NH_3 в CH_3OH β,β-дихлор-α-фторакриламид, являющийся р-рителем для акриловых смол. Описано получение $CClF=CClCOOH$, виниловый эфир которой дает термопластич. смолу, и $CClF=CFCOOH$, эфиры которой сополимеризуются с малеиновым ангидридом, давая негорючие и стойкие к р-рителям смолы. Я. Кантор

51213 П. Получение γ-валеролактон-γ-карбоновой кислоты. Каваи Йосио [Санко кабусики кайся] Японск. пат. 4325, 24.06.55

Реакцией Na-соли I (I — левулиновая к-та) с HCN получают Na-соль II (II — γ-окси-γ-цианвалериановая к-та), подкислением Na-соли II 2 *экв* HCl и нагреванием получают α-окси-α-метилглутаровую к-ту (III), дегидратацией III получают γ-валеролактон-γ-карбоновую к-ту (IV). К р-ру 1051 *г* тетрагидрата Na-соли I в 400 *мл* воды при 20° прибавляют по каплям 135 *г* HCN (происходит разогревание с образованием Na-соли II) оставляют на несколько часов, приливают 1200 *мл* конц. HCl и кипятят 4 часа, отфильтровывают NaCl и NH_4Cl, промывают ацетоном или эфиром, маточный и промывной фильтрат соединяют, удаляют р-рители и нагреванием остатка в вакууме с отгонкой воды проводят дегидратацию **III**. Перегонкой выделяют **IV**, выход 95%, т. кип. 176—177°/3 *мм*, т. пл. 70,5—73°. К р-ру 490 *г* KCN в 1000 *мл* воды при перемешивании приливают 1161 *г* **I**, оставляют на 16 час., приливают 2400 *мл* конц. HCl, кипятят 4 часа, по

охлаждении обрабатывают, как описано выше, и перегонкой выделяют IV, выход 51,9%, т. кип. 169—175°/2 *мм*.

С. Петрова

51214 П. **Непрерывное получение метилформиата.** Хара Кун, Мацуура Садао [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4527, 30.06.55

При непрерывном получении $HCOOC_2H_5$ из CH_3OH и CO в присутствии CH_3ONa (катализатор) выпадает большое кол-во хлопьевидного осадка, что приводит к засорению реактора и трубопроводов. Для устранения засорения предложено поддерживать содержание $HCOOC_2H_5$ в реакционной жидкости у выхода из реактора $\leqslant 10^{(2-0,12\,x)}$% ($x$ — кол-во вводимого металлич. Na по отношению к CH_3OH).

В. Гужавин

51215 П. **Получение эфиров акриловой кислоты.** Ямамото Кадзуёси, Сато Кадзутоси, Оку Мицуо [Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3763, 23.03.56 [Chem. Abstrs, 1957, № 19, 14788h (англ.)]

Смесь 16 ч. CH_3OH, 48 ч. циклогексанона и 1,6 ч. $[(C_2H_5)_3P]\cdot NiJ_2\cdot CH_3Br$ обрабатывают в автоклаве смесью равных объемов C_2H_2 и CO при 16 *ат* и 180°, затем оставляют на 2,5 часа, поддерживая давл. 40 *ат* дополнительным введением смеси C_2H_2 и CO. Получают $CH_2{=}CHCOOCH_3$, выход 90%, считая на CH_3OH и 95% обратного циклогексанона. Приведены примеры с применением других катализаторов: $[(C_6H_5)_3]_2P\cdot NiBr_2\cdot(C_6H_5Br)_2$, $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2\cdot C_4H_9Br$ и $[(C_6H_5)_3P]_2\cdot NiJ_2\cdot C_6H_5Br$.

Б. Ф.

51216 П. **Производство эфиров α-кетокарбоновых кислот.** Райт (Production of α-ketocarboxylic acid esters. Wright John B.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2751343, 19.06.56

Алкиловые эфиры α-кетокарбоновых к-т общей ф-лы $RC(=O)COOR'$, где R — алкил, фенил, толил, ксилил, нафтил, антрил, циклопентил, циклогексил, 2-пиридил, 2-тиенил, 2-пиранил, 2-фурил (эти радикалы могут нести в качестве заместителей галоид, OH, ацилокси-, карбалкокси-, тозилокси-группы, NO_2, SO_3H, кетализированную кетогруппу и др.), R′— алкил, лучше низший алкил, получают действием $\geqslant 1$ моля N-галоидамида или N-галоидимида (галоид — Cl или Br), напр. N-хлор- или N-бромсукцинимида (I), N-хлор- или N-бромацетамида (II), N-бромфталимида, N-бромгидантоина, 3-бром- и 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина, на 1 моль ацеталя α-кетоальдегида ф-лы $RC(O)CH(OR')_2$ (III) (о синтезе III см. J. Org. Chem. 1941, 6, 289) в р-рителе (CH_2Cl_2, $C_2H_4Cl_2$, C_2Cl_6, $CHCl_3$, CH_3CCl_3, CCl_4, C_3H_7Cl, C_6H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, C_6H_6) при 0—150° (лучше 25—100°) в присутствии органич. перекисей, напр. $(C_6H_5CO)_2O_2$, или при облучении УФ-, солнечным или ИК-светом с длиной волны 1000—10 000 А. Если III получены действием алкан- α- или алкан-β-диола с 2—8 атомами C на кетоальдегиды и являются циклич. ацеталями, то в результате р-ции образуются β- и γ-галоидалкиловые эфиры (напр., β-галоидэтиловые или γ-галоидпропиловые эфиры) α-кетокарбоновых к-т. Если в III алкоксигруппы различны, то образуется смесь эфиров α-кетокарбоновой к-ты. К р-ру C_6H_5MgBr (из 196,25 *г* C_6H_5Br и 30,5 *г* Mg в 650 *мл* эфира) при 0° и перемешивании в течение $\sim$8 мин. прибавляют 197,5 *г* диэтоксиацетилпиперидина. Кипящую смесь перемешивают 18 час. и разлагают постепенным прибавлением 500 *мл* 20%-ного водн. NH_4Cl. Эфирный слой отделяют, водн. слой смешивают с р-ром NH_4Cl и экстрагируют эфиром (2 × 1500 *мл*). Объединенные экстракты сушат $MgSO_4$, эфир отгоняют. Перегонкой остатка на насадочной колонне высотой 18 *см* получают 58,75 *г* (56%) $C_6H_5COCH(OC_2H_5)_2$; т. кип. 147,5—150°/2,2 *мм*; $n^{25}D$ 1,4992. Аналогично р-цией *трет*-C_4H_9MgBr (из 61 *г* Mg) и 215 *г* диэтоксиацетилпиперидина получают 152,2 *г* (82%) *трет*-$C_4H_9COCH(OC_2H_5)_2$; т. кип. 80,5—82°/15 *мм*; $n^{25}D$ 1,4128. Защищенную от влаги смесь 57,5 *г* $CH_3COCH(OC_2H_5)_2$, 70,2 *г* I и 288 *мл* CCl_4 нагревают ИК-лампой мощностью 250 *вт*, расположенной под колбой на расстоянии 30 *см*. Как только смесь начинает кипеть, лампу выключают. Смесь кипятят 3 часа, регулируя скорость р-ции включением и выключением лампы, затем выдерживают 16 час. при 25°. Сукцинимид отфильтровывают и промывают CCl_4. На насадочной колонне высотой 18 *см* отгоняют р-ритель и перегоняют остаток. Получают 36,3 *г* (78%) $CH_3COCOOC_2H_5$; т. кип. 48—52°/14 *мм*. Аналогично р-цией эквимолярных кол-в I и $CH_3COCH(OC_4H_9)_2$ получают $CH_3COCOOC_4H_9$ (т. кип. 74—77°/15 *мм*; $n^{25}D$ 1,4132; выход 72%); р-цией эквимолярных кол-в I и *трет*-$C_4H_9COCH(OC_2H_5)_2$ — *трет*-$C_4H_9COCOOC_2H_5$ (т. кип. 65—66°/15 *мм*; $n^{20}D$ 1,4096; d^{20} 0,9578; выход 78%); р-цией 38,13 *г* $C_6H_5COCH(OC_2H_5)_2$ и 49,8 *г* I в 136 *мл* CCl_4 в течение 18 час. получают 23,9 *г* (73%) $C_6H_5COCOOC_2H_5$ (т. кип. 97°/2 *мм*; $n^{25}D$ 1,5145). Указанным методом 1-этилендиокси-2-оксобутан, -пентан, -гексан, -гептан, -октан и -додекан р-цией с II превращены в β-бромэтиловые эфиры α-кетомасляной, -валериановой, -капроновой, -энантовой, -каприловой и -додекановой к-т, соответственно; 1,1-диметокси-2-оксобутан, -пентан, -гексан, -гептан, -октан и -додекан р-цией с I превращены в метиловые эфиры указанных выше α-кетокислот. Р-цией 2-(диэтоксиацетил)-пиридина, 2-(диэтоксиацетил)-тиофена, 3-(диэтоксиацетил)-пирана, 2-(диэтоксиацетил)-фурана, диэтилацеталей циклогексил-, циклопентил-, 2-бромфенил- и бензилглиоксалей с I или II получены этиловые эфиры соответствующих замещ. глиоксиловых к-т. Указанные эфиры могут служить для синтеза α-аминокарбоновых к-т

И. Шалавина

51217 П. **Акриламиды.** Джонс (Acrylamides. Jones Wilford Donald) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2749355, 5.06.56

N-замещенные акриламиды (I) получают дегидратацией N-замещ. гидракриламидов (II) (II синтезируют р-цией β-пропиолактона с аминами в присутствии воды), пары которых пропускают над активированной Al_2O_3, пропитанной ThO_2, при 200—400° (275—325°) со скоростью 5—500 объемн. ч. II на 1 объемн. ч. катализатора (K) в 1 час. K применяют в виде фиксированного слоя с размерами частиц 2—16 меш или в псевдоожиженном состоянии. Р-цию проводят при уменьшенном (напр., 0,1—300 *мм* в случае высококипящих II), обычном или повышенном давлении. Могут быть дегидратированы следующие II: N-метил-, N-фенил, N,N-диметил-, N,N-диэтил-, N-изопропил-, N-бутил-, N-изоамил-, N,N-диизобутил-, N,N-ди-*трет*-бутил-, N-додецил-, N-циклопентил-, N-циклогексил-, N,N-дициклогексил-, N,N-дифенил-, N-бензил-, N,N-дибензил-, N-метил-N-фенил-, N-(*о*-хлорфенил)-, N-(*п*-толил)-, N-(α-пиридил)-, N-(α-тиенил)-, N-(α-тенил)-гидракриламиды, N-гидракрилилпирролидин (III), N-гидракрилилпиперидин, N-гидракрилилморфолин, N-гидракрилилкарбазол. Для предотвращения полимеризации образующихся I добавляют небольшие кол-ва $C_6H_3(NO_2)_3$, C_6H_5OH, $(C_5H_{11})_2C_6H_3OH$, $C_6H_5NH_2$, $C_{10}H_7OH$, $C_6H_4(OH)_2$, *трет*-$C_4H_9C_6H_3(OH)_2$. I используют для полимеризации и сополимеризации. 72 ч. β-пропиолактона в течение 30 мин. прибавляют к перемешиваемому и охлаждаемому льдом р-ру 90 ч. пирролидина в 200 ч. воды при т-ре < 25°. После прекращения охлаждения перемешивают 30 мин. От смеси отгоняют воду и пирролидин. Остается 140,9 ч. > 95%-ного III (после перегонки при 146°/3 *мм* III имеет $n^{25}D$ 1,5008), который в течение 4 час. отгоняют при давл. 2,5 *мм* из колбы через нагретую до 298—320° колонку, наполненную 78 ч. K (таблетки Al_2O_3, пропитанной 10% ThO_2; диам. 3 *мм*, высота 3 *мм*). Дистиллят содержит 79,2 ч. N-акрил-

пирролидина. Пропусканием 149 ч. неочищ. 75%-ного N-метилгидракриламида над K при 33 *мм* рт. ст. и макс. т-ре 100° (для удаления воды), а затем при 2 *мм* рт. ст. и т-ре 290—318° получают дистиллят, содержащий 63 ч. N-метилакриламида. Пропусканием 165 ч. N-фенилгидракриламида и 0,25 ч. гидрохинона над нагретым до 325° K при 0,8 *мм* рт. ст. в течение 4,5 час. получают дистиллят, содержащий 50 ч. N-фенилакриламида. И. Шалавина

51218 П. Каталитическое получение первичных алифатических аминов. Нёске, Коллинг (Verfahren zur katalytischen Herstellung von primären aliphatischen Aminen. Noeske Heinz, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат ФРГ 949565, 20.09.56

Двухступенчатый процесс, в котором смесь алифатич. спирта и избытка NH_3 пропускают в газовой фазе при 300—470° (360—420°) над катализатором из Fe и (или) окислов Fe с последующим (после отделения избыточного NH_3) гидрированием жидкого продукта р-ции H_2 над соответствующим катализатором, предпочтительно неподвижным Ni-катализатором, при 80—160° (100—130°) и давл. > 50 *ат* (100—150 *ат*). Выход нитрилов на 1-й стадии процесса составляет за 1 проход 80—90%, а выход первичных аминов 75—85% + + 5—15% вторичных и третичных аминов, против ~ 15—35% нитрилов, 10—20% первичных и ~38% вторичных и третичных аминов по известному способу. Через вертикальный трубчатый реактор (длина 2 *м*, диам. 50 *мм*), заполненный восстановленным плавленым катализатором из 100 ч. Fe, 25 ч. Cu, 2,5 ч. K_2O и 10,5 ч. SiO_2, пропускают 1 *л/час* $C_6H_{13}OH$ + 1000 *л/час* NH_3 при 400°. Жидкий продукт р-ции вводят при помощи насоса в нижнюю часть 2-го трубчатого реактора (длина 5 *м*, диам. 50 *мм*), наполненного восстановленным неподвижным катализатором из 100 ч. Ni, 10 ч. MgO и 50 ч. кизельгура. Газообразный продукт р-ции 1-й стадии после освобождения от NH_3 глубоким охлаждением также вводят в нижнюю часть 2-го реактора при помощи компрессора высокого давления. Одновременно при помощи циркуляционного компрессора через 2-й реактор пропускают 600 *л/час* H_2 при т-ре реактора 100° и давл. 100 *ат*. Продукт р-ции из 2-го реактора содержит 80% первичных и 13% вторичных и третичных аминов, 4% углеводородов и 3% спирта. Приведены примеры р-ции с C_2H_5OH (выход нитрила 88%, аминов 5%) и спиртами, содержащими 10 атомов C (выход аминов 89%). Я. Кантор

51219 П. Реактор для получения метиламина. Утида Хироси, Курапси Тэкио, Хосоя Тадасукэ [Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 8171, 11.12.54

Приведены схема и описание реактора для каталитич. получения CH_3NH_2 из CH_3OH и NH_3.

Г. Никишин

51220 П. 2-Диалкиламинометил-5-метил-1,6-гександиамины и родственные соединения. Ингленд (2-dialkylaminomethyl-5-methyl-1,6 hexane diamines and related compounds. England David C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2765306, 2.10.56

Вещества ф-лы $H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_2NRR')CH_2NH_2$ (I), где R и R′ — алкилы, содержащие до 18 атомов C, лучше низшие алкилы, или связанные вместе — насыщ. алифатич. 2-валентный радикал, образующий с атомом N 5- или 6-членный цикл, в который не входят иные атомы, кроме C, N, O и S, получают р-цией α-метилен-δ-метиладипонитрила (II) (о синтезе см. пат. США 2566203) с вторичным амином ф-лы RR′NH, лучше в присутствии инертного р-рителя, восстановлением образующегося динитрила ф-лы $NCCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_2NRR')CN$ (III) в диамин, лучше каталитич. гидрированием в присутствии жидкого NH_3 над скелетными Ni или Co. Обычно р-цию II с RR′NH проводят нагреванием их эквимолярной смеси в течение 1 часа при 80—110°, но можно проводить процесс при т-ре ~20° (увеличение времени р-ции). Иногда в р-цию берут 5—10%-ный избыток II или RR′NH; в случае, когда употребляют низший амин, его избыток может составлять 0,5—5 молей. III восстанавливают Na в спирте, гидридами Al или Li, вводя восстановитель в р-р III в подходящем р-рителе так, чтобы масса не кипела, или, лучше, каталитич. гидрированием в жидком NH_3 над скелетным Ni или Co в кол-ве 0,001—15% от веса II при 50—200° (100—150°) и давл. > 35 *ат* (70—350 *ат*). Применение р-рителя при гидрировании необязательно, но лучше проводить процесс в среде р-рителя, напр. в спиртах, насыщ. углеводородах, безводн. NH_3. Р-р 134 *г* II и 272 *г* 33%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ в 200 *мл* диоксана нагревают 30 мин. на водяной бане и перегоняют. Получают 150 *г* III (R и R′ — CH_3), т. кип. 152—156°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4519, выход 85%. 89,5 *г* этого продукта в 40 *г* жидкого NH_3 гидрируют 1 час при 120° и 175 *ат* над 10 *г* скелетного Co. Перегонкой получают 75,5 *г* I (R и R′ — CH_3), т. кип. 116°/4 *мм*; $n^{25}D$ 1,4688; выход 87%. Смесь 67 *г* II, 45 *г* морфолина и 0,1 *г* CH_3ONa кипятят 1 час при 160°, охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракт моют водой и извлекают разб. HCl. Кислотный экстракт подщелачивают и экстрагируют эфиром. Получают 21 *г* 2-морфолинометил-5-адипонитрила (выход 19%), перегонка которого дает 13,5 *г* чистого продукта, т. кип. 197°/4 *мм*; $n^{25}D$ 1,4740. 31 *г* этого в-ва в 10 *мл* диоксана и 25 *г* жидкого NH_3 гидрируют 1 час над 5 *г* скелетного Co при 125° и 175 *ат*. Получают 27,8 *г* 2-морфолинометил-5-метил-1,6-гександиамина; т. кип. 169°/6 *мм*; $n^{25}D$ 1,4883; выход 87%. Аналогично р-цией II с $(C_3H_7)_2NH$, $(C_6H_{13})_2NH$, $(C_8H_{17})_2NH$, $(C_{12}H_{25})_2NH$, $(C_{18}H_{37})_2NH$ и $(CH_3)(C_2H_5)NH$ получают соответствующие III, гидрирование которых приводит к следующим I (указаны R и R′): $2C_3H_7$; $2C_6H_{13}$; $2C_8H_{17}$; $2C_{12}H_{25}$; $2C_{18}H_{37}$; CH_3 и C_2H_5. Р-цией II с метилэтоксиэтиламином, 2-метилпиперидином, N-метилпиперазином, N-метилциклогексиламином, дициклогексиламином, 2-бензгидрилмеркапто-N-метилэтиламином, N,N,N′-триэтилендиамином и тиаморфолином синтезированы, соответственно, 2-метилэтоксиэтиламинометил-, 2-(2-метилпиперидин)-метил-, 2-(1-метил-1-пиперазил)-метил-, 2-(N-метилциклогексиламинометил)-2- дициклогексиламинометил-, 2-(2-бензгидрилмеркапто-N-метилэтиламинометил)- и 2-тиоморфолинометил-5-метиладипонитрилы, гидрированием которых получены соответствующие 1,6-гександиамины. Продукты можно применять для получения образующих волокно полиамидов и как промежуточные в-ва в синтезе лекарственных препаратов и инсектицидов. И. Шалавина

51221 П. Производство ε-ациллизинов. Круккенберг (Process for the production of ε-acyl lysines. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2731480, 17.01.56

ε-Ациллизины получают омылением ε-капролактама (I) (напр., нагреванием с р-ром NaOH), ацилированием образующейся ε-аминокапроновой к-ты (II) ангидридами или галоидангидридами алифатич. к-т (возможна обработка ацилирующим агентом р-ра, полученного омылением I), хлорированием чистой ε-ациламинокапроновой к-ты (или неочищ. продукта, полученного нейтр-цией и упариванием досуха реакционной смеси после ацилирования) SO_2Cl_2 или смесью SO_2Cl_2 с $SOCl_2$ и аминированием образующейся ε-ациламино-α-хлоркапроновой к-ты действием NH_3 при повышенном давлении в реакторе из высоколегированной стали или в эмалированном реакторе. 678 *г* I кипятят 45 мин. при перемешивании с 1255 *г* 45%-ного NaOH. Р-р при ~10° смешивают с 673 *г* $(CH_3CO)_2O$, затем перемешивают

30 мин. при 10—20°. Смесь нейтрализуют 1180 *мл* (1410 *г*) HCl-к-ты. Р-р упаривают в вакууме при т-ре ≤ 90°. Оставшуюся воду отгоняют в виде азеотропа с C_6H_6. К остатку постепенно прибавляют 160 *г* SO_2Cl_2 при т-ре ≤ 60°. Затем через каждые 30 мин. прибавляют по 800 *г* SO_2Cl_2 (3 порции), поддерживая т-ру 65°. Смесь 2 часа выдерживают при 70°. Избыток SO_2Cl_2 удаляют в вакууме при т-ре ~70°. Прибавляют 1500 *г* льда с водой, нейтрализуют конц. NaOH при т-ре ≤ 10° и отфильтровывают NaCl. Р-р помещают в эмалированный автоклав и обрабатывают таким кол-вом NH_3 (~ 2500 *г*), чтобы его конц-ия стала 50%-ной. Смесь выдерживают 1 час при 95° и спускают давление при той же т-ре для удаления большей части NH_3. Отфильтровывают NaCl, р-р упаривают в вакууме досуха; остаток содержит ε-ацетиллизин в кол-ве, соответствующем 75—80%-ному выходу, считая на I. При аминировании в стальном автоклаве выход 70%. При непрерывном проведении аминирования нагретый до 120° р-р смешивают с NH_3-газом до указанной конц-ии и пропускают в течение 5 мин. через трубки из стали V4A. После удаления воды и NH_3 порошок содержит 50% ε-ацетиллизина; выход 75%, считая на I. Аналогично р-цией II и C_3H_7COCl и последующей обработкой получен ε-бутириллизин; выход 75%. Ацилирование II может быть проведено хлорангидридом адипиновой к-ты; последующее хлорирование продукта проводят в течение ≥ 10 час. Для ацилирования II может быть использован лауроилхлорид, но скорость хлорирования образующегося продукта очень мала. ε-Ациллизины служат добавками к корму рогатого скота и домашней птицы. Добавка ε-бутириллизина в пищу цыплят ускоряет их рост сильней, чем добавка метионина.

И. Шалавина

51222 П. Аминопроизводные N-алкилзамещенных аспарагиновых кислот и их функциональных производных. Берсуэрт, **Фрост** (Amino derivatives of *n*-alkyl substituted aspartic acids and their functional derivatives. Bersworth Frederick C., Frost Albert E.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2761874, 4.09.56

Реакцией 1 моля алкилендиамина или диалкилентриамина с 1 молем эфира малеиновой к-ты при т-ре ≤ 50° в присутствии р-рителя [*трет*-C_4H_9OH (I), C_6H_6, толуол, диоксан] получают в-ва ф-лы RHNXNHCH-(COOR′)CH_2COOR″ (R — H, β-оксиалкил, первичный аминоалкил с 2—3 атомами C, X — 2-валентный алкилен, напр. этилен, метилэтилен, 1,2-циклогексилен; R′ и R″ — H, низшие алкилы, щел. металлы, NH_4, замещ. NH_4; R′ и R″ могут быть одинаковы или различны). 172,2 *г* диэтилмалеата (II) при 30° и сильном перемешивании прибавляют по каплям к р-ру 60,1 *г* безводн. $H_2NCH_2CH_2NH_2$ в 500 *мл* I. Смесь оставляют на 112 час. при ~ 20°. Осадок отфильтровывают. Из фильтрата под вакуумом удаляют I; осадок отфильтровывают, объединяют с выделенным ранее, промывают холодным I, C_6H_6, эфиром и, если нужно, кристаллизуют из C_6H_6. Получают диэтиловый эфир N-(2-аминоэтил)-аспарагиновой к-ты, 127 *г* которого нагревают ~20 час. с 240 *г* 20%-ного NaOH. Выделяющийся спирт отгоняют. Образовавшуюся при омылении смесь пропускают через колонну с катионитом (pH 4,5) и вымывают разб. NH_3 (1 : 1). Упариванием р-ра получают N-(2-аминоэтил)-аспарагиновую к-ту (III); выход 68,5%. После экстракции горячим CH_3OH получают III, т. разб. 235°. Щелочно-металлич. соли III выделяют из смеси после омыления эфира гидроокисью щел. металла или получают нейтр-цией III нужным основанием. Р-цией II и изопропилендиамина в I при 35°, выдерживанием смеси при т-ре ~20° в течение 137 час., упариванием I, очисткой образующегося сиропа, который частично кристаллизуется при стоянии, растворением в C_6H_6 и осаждением петр. эфиром получают диэтиловый эфир N-(2-аминоизопропил)-аспарагиновой к-ты, омылением которого щелочью и пропусканием образующейся смеси через катионит получают свободную к-ту (выход 91%), очищаемую добавлением C_2H_5OH к ее р-ру в небольшом кол-ве воды. Водн. р-ры этой к-ты и III образуют внутрикомплексные соли с ионами тяжелых металлов, но не с Ca. Указанным методом из II и диэтилентриамина синтезирован диэтиловый эфир N-[2-(2-аминоэтил)]-аминоэтил]-аспарагиновой к-ты (выход 85,5%), омылением которого получена свободная к-та, дающая внутрикомплексные соли с Cu, Ni, Fe и Co. Аналогично синтезированы N-[2-(β-оксиэтил)-аминоэтил]- и N-[2-(β-оксиэтил)-аминоизопропил]-аспарагиновые к-ты, их эфиры и соли.

И. Шалавина

51223 П. Получение-α-амино-γ-бутиролактона. **О т а** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2075, 19.04.54

α-Амино-γ-бутиролактон (I) получают восстановлением α-ацето-α-нитрозо-γ-бутиролактона (II), который готовят нитрозированием α-ацето-γ-бутиролактона $NaNO_2$ в среде HCl. Для получения I восстанавливают II $SnCl_2$ с HCl или каталитически в присутствии Pd/C; восстановление необходимо проводить в кислой среде, иначе I разрушается с образованием оксиэтилдикетопиперазина. К р-ру 47,1 ч. кристаллич. $SnCl_2$ в 200 ч. конц. HCl прибавляют 15,7 ч. II при перемешивании и охлаждении. Через 1 час добавляют 200 ч. воды, пропускают H_2S, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме досуха, к остатку добавляют немного спирта, выделяют 9,2 ч. хлоргидрата (ХГ) I, т. пл. 198°, подщелачиванием выделяют I. К 300 *г* лед. CH_3COOH, насыщ. 8 ч. сухого HCl-газа, добавляют 15,7 ч. II и 8 ч. Pd/C (содержание Pd 5%), встряхивают с H_2 при обычной т-ре и давлении; теоретич. кол-во H_2 поглощается за 5 час. После отделения катализатора фильтрат упаривают в вакууме, к остатку добавляют абс. спирт, получают 9,8 ч. ХГ I. При гидрировании 15,7 ч. II в 30 ч. конц. HCl и 400 ч. воды в течение 1,5 час. получают 9,5 ч. ХГ I, который является промежуточным в-вом для синтеза метионина.

В. Каратаев

51224 П. Извлечение ε-капролактама из отработанных щелоков производства ε-капролактама. **Шеффлер, Бах, Мейер** (Verfahren zur Gewinnung von ε-Caprolactam aus Ablaugen der ε-Caprolactamproduktion. Schäffler Alfred, Bach Friedrich, Meier Gerhard). Пат. ГДР, 12386, 22.11.56

Непрерывный способ извлечения ε-капролактама (I) из водн. р-ра солей, получающегося после извлечения I органич. р-рителем из нейтрализованного р-ра продуктов перегруппировки циклогексаноноксима, состоит в том, что р-р солей, содержащий I, упаривают не менее чем на 50%, экстрагируют органич. р-рителем, не смешивающимся с водой, напр. трихлорэтиленом (II), из экстракта при 86—90° отгоняют ~ 90% р-рителя и из остатка экстракцией водой извлекают I. Водн. р-р I упаривают до содержания I 90—95% и перегоняют в вакууме над к-той или щелочью. 1000 *л* щелоков, полученных после экстрагирования I с помощью II и содержащих ~ 15% I, упаривают при 100—106° до объема 500 *л*, отделяют выпавший $(NH_4)_2SO_4$, упаренный р-р экстрагируют 2000 *л* II, экстракт отделяют от водн. слоя (содержащего, кроме небольшого кол-ва I побочные продукты, образующиеся при перегруппировке) и, после отгонки 90% II при 86—90°, остаток промывают конденсационной водой до получения ~ 25—35%-ного водн. р-ра I. При этом рекуперируют 10% II, которые вместе с отогнанным II рециркулируют на стадию экстрагирования. Полученный водн. I упаривают до выпадения 90—95% неочищ. I,

который перегоняют в вакууме над 1—2% NaOH. Получают 90 *кг* чистого I, пригодного для произ-ва полиамида. Приведены схема и описание установки.

Я. Кантор

51225 П. Получение γ-хлорбутиронитрила или замещенных γ-хлорбутиронитрилов. Шустер, Лёйкс (Verfahren zur Herstellung von γ-Chlorbutyronitril oder dessen Substitutionsprodukten. Schuster Curt, Leuchs Dieter). Пат. ФРГ 1008725, 7.11.57

Указанные в-ва получают, действуя на амиды соответствующих γ-оксимасляных к-т неорганич. хлорангидридами (PCl_3, PCl_5, $POCl_3$ или лучше $SOCl_2$), в присутствии разбавителей [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, тетралин, декалин, $CHCl_3$, CCl_4, $Cl_2CH-CHCl_2$] при 60—100°. Р-цию лучше начинать при ~20°, затем проводить при 40—60° и заканчивать при 80—100°. К расплаву 810 ч. амида γ-оксимасляной к-ты (I) (т. пл. 400—62°) прибавляют 64 ч. воды, смесь охлаждают. Вязкое масло постепенно вносят при перемешивании в смесь 2840 ч. $SOCl_2$ и 1000 ч. C_6H_6. После бурного выделения HCl и SO_2 смесь нагревают до 40—50°, затем перемешивают 10—12 час. при ~80°. После отгонки C_6H_6 и $SOCl_2$ получают 600 ч. γ-хлорбутиронитрила (II), выход 74%, т. кип. 87—91°/20 *мм*. В смесь 520 ч. $SOCl_2$ и 206 ч. C_6H_6 постепенно вносят 206 ч. расплавленного I. Смесь перемешивают при т-ре кипения C_6H_6 до прекращения выделения газов (~5 час.). Охлажд. смесь выливают на лед с водой, добавлением NaOH, устанавливают pH 7, р-р перегоняют с паром. Отделяют 128 ч. II, который сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. Из 66 ч. амида γ-оксикапроновой к-ты, 132 ч. $SOCl_2$ и 70 ч. C_6H_6 кипячением в течение 4 час. и последующей перегонкой получают 30 ч. γ-хлоркапронитрила, т. кип. 94—98°/16 *мм*. 100 ч. расплавленного I постепенно вносят при 70—80° в смесь 160 ч. $POCl_3$ и 200 ч. C_6H_6, реакционную массу нагревают 5 час. при 80°. Выпавшую фосфорную к-ту растворяют в воде. Бензольный слой перегоняют. Получают 70 ч. II. 140 ч. PCl_3 постепенно смешивают при 80° с 100 ч. расплавленного I. Смесь выдерживают 5 час. при 80°. Вязкую массу смешивают (при охлаждении) с водой и нейтрализуют NaOH. Перегонкой с паром выделяют 21 ч. II. К перемешиваемой суспензии 35 ч. амида α-циклогексил-γ-оксимасляной к-ты (т. пл. 149°) в 200 ч. C_6H_6 в течение 20 мин. постепенно прибавляют 70 ч. $SOCl_2$ при 20—40°, смесь кипятят 5 час. Перегонкой выделяют 29 ч. (80%) α-циклогексил-γ-хлорбутиронитрила, т. кип. 107°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4837. Аналогично из амида α-бензил-γ-оксимасляной к-ты (т. пл. 87°) получают α-бензил-γ-хлорбутиронитрил, т. пл. 32°, т. кип. 125—126°/1 *мм*, выход 80%; из амида γ-фенил-γ-оксимасляной к-ты (т. пл. 86°) действием $SOCl_2$ и последующей перегонкой получают нитрил γ-фенил-γ-хлормасляной к-ты, т. кип. 126—128°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5400, выход 92%.

Б. Фабричный

51226 П. Получение солей γ-окси-γ-цианвалериановой кислоты. Каван Иосио [Санко кабусики кайся]. Японск. пат. 1130, 17.02.56

Соли I (I — γ-окси-γ-цианвалериановая к-та) получают обработкой HCN щел. или щел.-зем. солей II (II — левулиновая к-та). К р-ру 1051 *г* Na-соли II (+4 H_2O) в 400 ч. воды в течение 30 мин. при охлаждении льдом приливают по каплям 135 *г* жидкой HCN, причем т-ра повышается на несколько градусов, оставляют на несколько часов, после чего отфильтровывают и промывают спиртом 1248 *г* Na-соли I. В р-р 28,8 *г* Ca-соли II (+1 H_2O) при 20° в течение ~30 мин. вводят газообразный HCN до привеса 5,4 *г*, охлаждают, отфильтровывают и промывают спиртом 30,8 *г* Ca-соли I.

С. Петрова

51227 П. Получение алкилизоцианатов из неорганических цианатов. Бибер (Method of preparing alkyl isocyanates from inorganic cyanates. Bieber Theodore I.). Пат. США 2771483, 20.11.56

Реакцией цианата щел. металла и триалкилфосфата, взятого в избытке, при т-ре ~200° получают алкилизоцианат и диалкилфосфат. Алкилизоцианат отгоняют из реакционной смеси вместе с небольшим кол-вом триалкилфосфата и отделяют от последнего перегонкой. Р-ция протекает по схеме: $(RO)_3PO + MOCN = RNCO + (RO)_2PO_2M$ (R — алкил с 1—8 атомами C, M — щел. металл). Смесь 98 *г* $(C_2H_5O)_3PO$ (I) и 30 *г* KOCN (II) нагревают до начала перегонки. Через 10 мин., когда появятся белые пары и остаток в колбе станет вязким, перегонку прекращают. Полученный дистиллят состоит из C_2H_5NCO (III) и I. Из остатка, состоящего главным образом из $(C_2H_5O)_2PO_2K$ и некоторого кол-ва I, отделяют I перегонкой в вакууме, в то время как $(C_2H_5O)_2PO_2K$ затвердевает. Дистиллят, содержащий III и I, перегоняют. Получают 16,5 *г* III, т. кип. 60—63°. Выход 63%, считая на II. В колбе остается 16,3 *г* I. Аналогично из 73 *г* $(C_4H_9O)_3PO$ и 20 *г* II получают 7 *г* C_4H_9NCO, т. кип. 115—117°. Выход 29%, считая на II. C_4H_9CO с *n*-толуидином в C_6H_6 образует с хорошим выходом 1-бутил-3-(*n*-толил)-мочевину, т. пл. 119° (из разб. сп.).

Я. Данюшевский

51228 П. Получение винилсульфофторида. Шерер, Шехер (Verfahren zur Herstellung von Äthensulfofluorid. Scherer Otto, Schächer Fritz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1002323, 18.07.57

Доп. к пат. ФРГ 952803 (РЖХим, 1957, 61657). Винилсульфофтор д (I), служащий исходным в-вом для получения полимеров и сополимеров, готовят отщеплением HCl от β-хлорэтансульфофторида слабощел. агентами [$NaHCO_3$, MgO, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$] при 40° и pH от 7 до 10. 146 *г* β-хлорэтансульфофторида размешивают в 250 *г* воды при ~20°. К охлаждаемой смеси постепенно прибавляют 22 *г* MgO. После короткого размешивания происходит разделение слоев. Перегонкой органич. слоя получают I, выход 90—92%. При проведении р-ции при начальной т-ре 10° и конечной 20° с соответствующим кол-вом NaHCO выход I 80%. Р-р $MgCl_2$ перерабатывают в MgO.

К. Склобовский

51229 П. Получение β-хлорвинилсульфофторида. Шерер, Шехер (Verfahren zur Herstellung von Chloräthensulfofluorid. Scherer Otto, Schächer Fritz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1007318, 17.10.57

Дополнение к пат. ФРГ 1002323 (см. пред. реф.). β-Хлорвинилсульфофторид (I) получают, отщепляя HCl от β,β-дихлорэтансульфофторида действием водн. р-ров или суспензий слабощел. в-в [$NaHCO_3$, MgO, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$] при ~40° и pH 7—10. К 181 ч. β,β-дихлорэтансульфофторида и 250 *мл* воды при перемешивании и охлаждении постепенно прибавляют 22 ч. MgO, которая постепенно растворяется. После перемешивания при 40° отделяют органич. слой, перегонкой которого выделяют I, т. кип. 131,5°/760 *мм*, выход 90—93%. I применяют для получения полимеров и сополимеров.

Б. Фабричный

51230 П. Предотвращение окрашивания сульфонилгалогенидов. Даццн (Preventing color formation in sulfonyl halides. Dazzi Joachim) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2749365, 5.06.56

Для предотвращения окрашивания сульфонилхлоридов (I), получаемых действием SO_2 и Cl_2 на насыщ. алифатич. и алициклич. в-ва (углеводороды, к-ты, простые и сложные эфиры, ангидриды, кетоны, нитрилы, хлоралканы, спирты, силиконы, нитроалканы), I сразу же после их приготовления в течение 0,5 мин.— 1 часа при т-ре < 50° (0—20°) обрабатывают водн. р-ром щелочей, карбонатов или бикарбонатов щел. или щел.-зем. металлов или пропускают I

через слой твердой щелочи, напр. NaOH, содержащей немного воды. Возможно применение NH_3 и аминов. 5 молей C_{16}-углеводородов (87—90% парафинов, в основном разветвленных, и 10—13% нафтенов), т. кип. 247—298°, сульфохлорируют смесью SO_2 и Cl_2 при облучении ИК-лампой, продувают N_2 для освобождения от HCl и SO_2, смесь встряхивают с 50 *мл* 10%-ного KOH при 0°. Органич. слой отделяют и сушат Na_2SO_4. Продукт через год хранения только слегка окрашен; не обработанный щелочью продукт становится черным менее чем через 1 неделю. Аналогично обрабатывают гептан- и циклогексансульфонилхлориды. Возможна стабилизация цвета у высших I, напр. дисульфонилхлоридов; если эти в-ва являются твердыми, то обработке подвергают их р-ры. Указанным методом могут быть обработаны продукты, полученные сульфохлорированием C_2H_5COOH, $(C_2H_5CO)_2O$, $C_7H_{15}COOH$, $CH_3COCH_2CH_2COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$, HOOC-$(CH_2)_3$COOH, $C_{17}H_{35}COOC_4H_9$, $(CH_2CH_2COOC_6H_{13})_2$, CH_3-COC_2H_5, циклопентанона, *н*-C_4H_9Cl, $(C_4H_9)_2O$, $C_{12}H_{25}OH$, *н*-$C_8H_{17}OH$, хлорциклогексана, $C_6H_5C_{12}H_{25}$, C_3H_8 или $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$. Обработанные указанным способом сульфонилгалогениды остаются бесцветными или слегка окрашенными в течение нескольких месяцев или лет.

И. Шалавина

51231 П. **Получение триорганосилилметилизотиоцианатов.** Нолл (Triorganosilyl methyl isothiocyanates. Noll John E.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2762826, 11.09.56

Вещества ф-лы R_3SiCH_2NCS (I) (R — углеводородный или спирт. радикал, напр. CH_3, C_2H_5, $C_{18}H_{37}$, винил, аллил, деценил, циклогексил, циклогексенил, C_6H_5, толил, $C_6H_5C_6H_4$, бензил, а также все перечисленные радикалы, связанные с Si через O) получают р-цией $R_3SiCH_2NH_2$ (см. РЖХим, 1957, 104467, пат. США 2738357) с CS_2. Р-цию проводят в присутствии MOH (M — щел. металл) и спирта; образующуюся соль дитиокарбаминовой к-ты ф-лы $R_3SiCH_2NHC(S)SM$ обрабатывают $Pb(NO_3)_2$, выделяют соль ф-лы $[R_3Si\cdot CH_2$-$NHC(S)S]_2Pb$, разлагающуюся при нагревании с образованием I. Процесс можно также вести в присутствии $(CH_3)_3N$ в среде C_6H_6; р-цией образующейся соли ф-лы $R_3SiCH_2NHC(S)SHN(CH_3)_3$ с этилхлоркарбонатом получают I. 15 *г* CS_2 при 0° прибавляют к р-ру 30 *г* $(CH_3)_3SiCH_2NH_2$ и 10 *г* NaOH в 200 *мл* C_2H_5OH. При стоянии выпадает $(CH_3)_3SiCH_2NHC(S)SNa$, выход 90%. К водн. р-ру этой соли прибавляют р-р $Pb(NO_3)_2$; выпадает Pb-соль, которую отфильтровывают и нагревают. Получают I (R — CH_3), т. кип. 90°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4984; d_4^{25} 0,938, уд. преломление 0,3128. С C_6H_5-NH_2 продукт дает N-фенил-N'-(триметилсилилметил)-тиомочевину, т. пл. 122—123°. Аналогично из октадецилвинилфенилсилилметиламина получают октадецилвинилфенилсилилметилизотиоцианат. Растворением 48,5 *г* $(C_2H_5O)_3SiCH_2NH_2$, 18 *г* $(CH_3)_3N$ и 19 *г* CS_2 в C_6H_6 готовят $(C_2H_5O)_3SiCH_2NHC(S)SHN(CH_3)_3$. К р-ру добавляют 32,5 *г* этилхлоркарбоната. Отфильтровывают $(CH_3)_3NHCl$, фильтрат перегоняют и получают I (R — C_2H_5O), т. кип. 120°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4558, d_4^{25} 1,034, уд. преломление 0,2628. Аналогично получают $(CH_3)_2$-$(C_6H_5O)SiCH_2NCS$. I используют для получения фунгицидов.

И. Шалавина

51232 П. **Получение эфиров сульфонфосфорных кислот.** Вильмс, Веглер (Verfahren zur Herstellung von Sulfonphosphorsäureestern. Wilms Hugo, Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 956404, 17.01.57

Эфиры общей ф-лы $R'SO_2PO(OR)_2$ (I) образуются при р-ции триалкилфосфитов ф-лы $(RO)_3P$ (R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7 или C_2H_4Cl) с сульфогалогенидами ф-лы $R'SO_2X$ (R' — CH_3, $ClCH_2$, Cl_3C, C_6H_5, алкилфенил, галоидфенил, $O_2NC_6H_4$, α- и β-$C_{10}H_7$, X — галоид) или с их р-рами. За ходом экзотермич. р-ции можно наблюдать по кол-ву отщепившегося RX. К 17,2 *г* CH_3SO_2Cl прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении до 40—50° 27 *г* $(C_2H_5O)_3P$ (II), нагревают 2 часа при 80°, отгоняют летучие в-ва в вакууме при 80° и получают 39 *г* жидкого I (R — C_2H_5, R' — CH_3). Аналогично из 22,2 *г* *n*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$ в 100 *мл* C_6H_6 и 18,3 *г* II при начальном охлаждении до 50° получают 35 *г* I [R — C_2H_5, R' — *n*-$O_2N(C_6H_4)$], желтое масло. 36,5 *г* II при перемешивании прибавляют по каплям при 100° к 35,3 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, после окончания отщепления C_2H_5Cl нагревают 1 час при 100° и перегонкой выделяют 32 *г* I (R — C_2H_5, R' — C_6H_5), т. кип. 85—91°/0,02 *мм*. Аналогично из 36,5 *г* циклогексансульфохлорида и 36,5 *г* II получают 28 *г* I (R — C_2H_5, R' — C_6H_{11}), т. кип. 85—90°/0,03 *мм*. К 28,6 *г* CH_3SO_2Cl в 20 *мл* CCl_4 при перемешивании и охлаждении до 30—40° прибавляют по каплям 41,5 *г* *изо*-$(C_3H_7O)_3P$, нагревают 1 час при 40°, CCl_4 и легкокипящие в-ва отгоняют в вакууме, остаток перегоняют. Получают 45 *г* (92%) I (R — *изо*-C_3H_7, R' — CH_3), т. кип. 47—55°/0,03 *мм*. В зависимости от их строения I можно применять как мягчители, добавки к смазочным маслам, средства для защиты растений и лекарственные в-ва, а также в качестве полупродуктов.

В. Оноприенко

51233 П. **Получение $\Delta^{2,4}$-дигидробензойной кислоты. Фридерих, Гофман** (Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{2,4}$-Dihydrobenzoesäure. Friederich Herbert, Hoffmann Herwig) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1000809, 19.06.57

$\Delta^{2,4}$-дигидробензойную к-ту (I) получают, обрабатывая гептатриен-2,4,6-карбоновую к-ту (II) амидами к-т (диметил- и диэтилформамид, N,N-диметил и N,N-диэтилацетамид, N,N-метилэтилацетамид, N,N-диметиламид пропионовой к-ты, N-метил-N-бутиламид пропионовой к-ты, N-метил- и N-этилацетамид, N-метилформамид, пирролидон, N-метил- и N-этилпиперидон, N-метиламид циклогексанкарбоновой к-ты, N,N-диметилбензамид, мочевина, метилмочевина). Циклизация I происходит уже при т-ре ~20°, но лучше осуществлять ее при 80—120°. Кол-ва амида берут в 2—5 раз больше, чем I, однако можно ограничиться всего 5—10 вес.% амида, считая на I. Циклизацию проводят в присутствии р-рителя (самого амида, воды, сп., эф., лигроина, C_6H_6 и др.). Желательно применять стабилизаторы (гидрохинон), предотвращающие полимеризацию I. Особенно высокие выходы получают в присутствии 0,5—10 вес.%, считая на I, окисей, гидроокисей или солей некоторых металлов, 20 ч. неочищ. II и 50 ч. диметилформамида (III) кипятят 10 мин. при 150°. Продукт р-ции перегоняют и получают 52 ч. дистиллята, состоящего из III и 2 ч. I (последнюю высаживают подкисленной водой). При 0,4 *мм* рт. ст. и 120—130° перегоняют 9 вес. ч. I (т. пл. 118—119°), остается 6 ч. вязкой смолы. Если эту операцию проводят в присутствии соединений металлов, то из 20 ч. II получают следующие кол-ва I: $(CH_3COO)_2Zn$ 12 ч., ZnO 12 ч., $ZnCl_2$ 13 ч., $(CH_3COO)_2Cd$ 12 ч., $(CH_3COO)_2Hg$ 13 ч., $NiCl_2$ 14 ч., $FeBr_2$ 12 ч., $CuSO_4\cdot5H_2O$ 17 ч.; 25 ч. II, 0,1 ч. гидрохинона и 50 ч. III нагревают 1 час при 90° и разделяют продукты р-ции, как указано выше. Получают 15 ч. I и 8 ч. смолы. Приведены также примеры использования N-метилпирролидона и работы в присутствии р-рителей (вода, толуол).

Н. Дабагов

51234 П. **Получение производных трополона. Нодзоэ, Тэцуо, Китахара Йосио.** Японск. пат. 6571, 15.10.54

0,5 *г* ангидрида 7-карбокси-6-карбоксиметилтрополона (I), 0,45 *г* *o*-$O_2NC_6H_4CHO$, 5 *мл* диоксана и несколько капель пиперидина реагируют при т-ре ~ 20° с выделением CO_2; образуется ацетат II [II — 7-карб-

окси-6-(*о*-нитростирил)-трополон], выход 50%. Гидролизом этого ацетата водн. щелочью получают свободный II, т. пл. 206° (разл.). 30 *г* I, 420 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* C_5H_5N нагревают при 70° с 20,4 *г* $(CH_3CO)_2O$, р-р обрабатывают 15 *г* $C_6H_5CH_2CHO$, нагревают 6 час. при 120° и кипятят 30 мин. CH_3COOH удаляют в вакууме, остаток нагревают 4 часа при 70—80° с 10%-ным NaOH, р-р фильтруют. Фильтрат разбавляют водой, промывают эфиром. Щел. слой подкисляют HCl и экстрагируют $CHCl_3$. Получают 31,3 *г* $C_6H_5CH_2CH(OH)CH_2C{=}C(COOH)C(O)C(OH){=}CH{-}CH{=}CH$, столбики с т. пл. 166° (разл.), которые при обработке большим избытком к-ты превращаются в соответствующий лактон, т. пл. 140°. Аналогично получают следующие 6-RCH=CH-аналоги II [приведены R и т. пл. (с разл.)]: *п*-$CH_3OC_6H_4$, 203°; 3, 4, 5-$(CH_3O)_3$-C_6H_2, 192°; *п*-$(CH_3)NC_6H_4$, 192°; *о*-$CH_3CONHC_6H_4$, 205°. Получены 1-фенил-4-(7-карбокси-6-трополонил)-бутадиен, т. пл. 195° и 1-(2-фурил)-2-(7-карбокси-6-трополонил)-этилен, т. пл. 200°. Я. Данюшевский

51235 П. Получение производного этаноламина или его эфиров. Гюндель, Линден (Verfahren zur Herstellung eines Äthanolamin-Abkömmlings oder dessen Estern. Gündel Wolfgang, Linden Heinz) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 954598, 20.12.56

N-оксиэтилфталимид или его эфир гидрируют над Ni-катализатором в среде спирта до N-оксиэтилгексагидрофталимида (I) или его эфира. Кол-ва побочно образующихся N-оксиэтилфталимидина и фталида уменьшаются с понижением т-ры р-ции. 191 ч. N-оксиэтилфталимида в 300 ч. бутанола гидрируют в присутствии Ni на кизельгуре (19 ч.) при 165° и 200 *ат* до прекращения поглощения H_2. Катализатор и бутанол удаляют, остаток фракционируют в вакууме. Получают 115 ч. I, т. кип. 180—181°/1 *мм*, в виде вязкой бесцветной жидкости, не кристаллизующейся при длительном стоянии. Из предгона с т. кип. 110—179°/1 *мм* получают 11,6 ч. фталида с т. пл. 72° и из остатка, кристаллизующегося на холоду, выделяют 38,3 ч. N-оксиэтилфталимида с т. пл. 115° (из воды или ацетона). Аналогично получены эфиры I с масляной к-той, т. кип. 186—190°/1 *мм*, выход 83%; лауриновой к-той, желтое масло, и нейтр. эфир янтарной к-ты, вязкое масло. Полученные в-ва являются полупродуктами в синтезе азотсодержащих низкотемпературных пластификаторов для виниловых полимеров и других пластич. масс. Л. Антик

51236 П. Производство оксимов. Донарума (Production of oximes. Donaruma Lorraine Guy) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2763686, 18.09.56

Оксимы (I) получают взаимодействием нитросоединений (II) (первичные или вторичные нитроалканы, нитроциклоалканы) с водн. NH_3 и CS_2 при 70—110° (80—100°) под давлением в среде водорастворимого р-рителя (напр., C_2H_5OH). Молярное соотношение исходных в-в: II : $CS_2 \leqslant 0{,}5$; II : $NH_3 \leqslant 2$; II : $H_2O \leqslant 2$. Время р-ции зависит от исходного II; pH реакционной смеси 3—8. Для извлечения I из реакционной смеси последнюю насыщают NaCl и экстрагируют I эфиром. Экстракт концентрируют и I извлекают 20%-ной H_2SO_4; pH экстракта устанавливают равным 6. Насыщение NaCl и экстракцию эфиром повторяют. Второй эфирный экстракт сушат и эфир отделяют дистилляцией. Выход I 18—62% в зависимости от исходного II. В автоклав из нержавеющей стали загружают смесь из 13 ч. нитроциклогексана, 8 ч. CS_2, 45 ч. 28%-ного водн. NH_3 и 41 вес. ч. 95%-ного C_2H_5OH. Перемешиваемую смесь выдерживают ~7 час. при 80—95°. Автоклав охлаждают, сбрасывают давление и содержимое выгружают в 300 вес. ч. воды; pH смеси устанавливают ~6. Смесь насыщают NaCl и экстрагируют эфиром, как описано выше. Выход циклогексаноноксима 7 ч. (конверсия 62%). Неизмененный нитроциклогексан можно возвращать в цикл. Приведены примеры проведения процесса для нитроциклопентана, 2-нитропропана и нитроэтана. А. Артемьев

51237 П. Получение оксимов (Procédé de préparation d'oximes) [Synthese — Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1113023, 22.03.56

Первичные амины с первичным или вторичным атомом C окисляют при т-ре ≥80° H_2O_2 в присутствии солей W-, Mo- или U-кислот [катализаторы (K)] и одновременно солей к-т типа нитрилотриуксусной или этилендиаминтетрауксусной (стабилизаторы). Применение последних позволяет проводить р-цию при повышенной т-ре без опасности взрыва, снижать более чем на 50% кол-во K, получать легко фильтрующийся продукт и доводить до минимума образование побочных продуктов (кетонов, нитропроизводных) и разложение H_2O_2. Процесс может быть непрерывным, в этом случае непрореагировавший амин вместе с K и стабилизатором рециркулируют на 1-ю стадию процесса. 100 ч. циклогексиламина (I) и 280 ч. воды обрабатывают при перемешивании и охлаждении в течение 1 часа при 15° 4,5 ч. циклогексиламинвольфрамата, 3 ч. этилендиаминтетраацетата Na, 14 ч. Na_2SO_4 и 96 ч. 35%-ной H_2O_2. После охлаждения в течение 30 мин. при 0° отфильтровывают осадок I и комплекса I — циклогексаноксим (96 ч.), из которого после разделения его на составные компоненты получают 51,4 ч. циклогексаноноксима (II) (т. пл. 88°) и 44,6 ч. I; последний рециркулируют вместе с фильтратом. Выход II 99,2% от прореагировавшего I. При проведении р-ции между теми же компонентами (2,3 ч. вольфрамата и 3 ч. нитрилотриацетата Na) при 96° получают II с выходом 95% за 15 мин. вместо 1 часа. Описано также получение ацетоноксима (т. пл. 60°) из *изо*-$C_3H_7NH_2$, бутиральдоксима (т. кип. 152—160°) из *н*-$C_4H_9NH_2$ и бензальдоксима (масло) из бензиламина. Я. Кантор

51238 П. Производство циклогексаноноксима. Уайз (Production of cyclohexanone oxime. Wise William T.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2756258, 24.07.56

При получении циклогексаноноксима (I) из циклогексанона (II) и сернокислого гидроксиламина (III), когда I выделяют в кристаллич. состоянии, для уменьшения потерь I (с маточным р-ром и с промывной водой) и непревращенного II последние экстрагируют C_6H_6, после отгонки которого I и II перегоняют и возвращают в цикл. Вместо C_6H_6 можно использовать толуол, ксилол и другие р-рители. Экстракцию лучше проводить в 2 стадии: в 1-й стадии I и II экстрагируют из воды, получаемой при промывке кристаллич. I; экстракт направляют на 2-ю стадию, где его используют для экстракции I и II из маточного р-ра и воды, отделяющейся от промытого I при его плавлении и отстаивании. Экстракцию ведут при 40—46° на 1-й стадии и 46—52° на 2-й стадии. В охлаждаемый водой реактор непрерывно подают при перемешивании в течение 1 часа 45, 36 *кг* 95%-ного II, 62 *кг* водн. р-ра III (0,7 *кг/л*), 113 *л* водн. NH_3 (конц-ия 144 *г/л*); т-ру в реакторе поддерживают 43—54°. Смесь выводят на вращающийся барабанный фильтр, на котором отделяют кристаллич. I; последний промывают водой, передают в обогреваемый разделительный сосуд, расплавляют и дают отстояться от воды. Выход I 44,5 *кг*. Вода, получаемая от промывки I, поступает на 1-ю ступень экстракции C_6H_6 (0,4 объема на 1 объем воды). Воду сбрасывают, а экстракт (1 объем) пере-

дают на 2-ю ступень экстракции I и II из маточного реакционного р-ра и отстоявшейся воды от расплавленного I (0,2 объема). 2-й экстракт перегоняют, получают 4,72 *кг* I и 1,22 *кг* II. Последний возвращают в реактор, за счет чего увеличивают выход I до 50 *кг* в 1 час. Приведена технологич. схема. А. Артемьев

51239 П. **Получение алкилароматических соединений.** Шлаттер (Production of alkyl aromatic compounds. Schlatter Maurice J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2759984, 21.08.56

Трет-бутильные производные бензола, толуола, ксилолов, нафталина, алкилнафталинов, фенола, хлор- и бромбензола при р-ции с алифатич. или алициклич. углеводородами, содержащими $\geqslant 1$ третичного атома С (изопентан, 3,4-диэтилгексан, 2-метил-3-этилпентан, метилциклопентан, 1,3-диметилциклогексан, 1,2,4-триметилциклогексан), в присутствии катализаторов (HF, H_2SO_4, $AlCl_3$, HF—BF_3) обменивают радикал $(CH_3)_3C$ на радикал углеводорода с выделением изобутилена. К 100 *г* 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензола (I) и 222 *г* изопентана прибавляют при 0° 164 *г* жидкого HF. Смесь перемешивают 6,5 час. при охлаждении льдом, выливают на лед, нейтрализуют KOH, органич. слой промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и сушат над $MgSO_4$. После удаления *изо*-C_4H_{10} и *изо*-C_5H_{12} получают 92,4 *г* продукта, фракционированием которого выделяют *м*-ксилола 4,8%, I 30,6%, 1,3-диметил-5-*трет*-амилбензола 62,2%, т. кип. 224,8°, $n^{20}D$ 1,4997, d_4^{20} 0,8739, вышекипящих в-в 2,8%. Аналогично из 100 *г* I, 160 *г* метилциклопентана (II) и 185 *г* HF получают 42,8 *г* 1,3-диметил-5-*трет*-метилциклопентилбензола, т. пл. 46,6—47° (из сп.-бзл.). Из 100 *г* *трет*-бутилбензола, 313 *г* II с 171 *г* HF получают 31 *г* продукта, т. кип. 152—155°/100 *мм*, в основном состоящего из *трет*-метилциклопентилбензола. Из фракции, кипящей > 155°/100 *мм*, выделяют 1,4-ди-*трет*-бутилбензол и *п*-*трет*-метилциклопентил-*трет*-бутилбензол, т. пл. 72—72,5°. Пропусканием двух молей изобутилена 1,5 часа в охлаждаемую льдом и перемешиваемую смесь 212 *г* *м*-ксилола, 721 *г* II и 180 *г* HF и последующей обработкой получают 122,6 *г* 1,3-диметил-5-*трет*-метилциклопентилбензола. Г. Никишин

51240 П. **Окисление ароматических углеводородов** (Oxydation des hydrocarbures aromatiques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1111244, 23.02.56

Предложен способ получения ароматич. гидроперекисей (ГП) окислением O_2 или воздухом ароматич. углеводородов (УВ) общей ф-лы ArR (Ar — незамещ. или замещ. фенил, R — алкил со смежной с ядром группой CH или циклогексил), в частности кумола (I), цимолов, диизопропилбензолов, вторичных бутилбензолов и циклогексилбензола. Р-цию проводят при 50—100° (79—80°) в присутствии инициатора окисления (предпочтительно ГП окисляемого УВ, для чего небольшую часть ранее полученной ГП рециркулируют в зону р-ции) и двух стабилизаторов — карбоната щел. или щел.-зем. металла или Mg и соли тех же металлов со слабой насыщ. высшей органич. карбоновой к-той (стеариновой, пальмитиновой, лауриновой или их смесью) в кол-ве 0,1—2% каждого агента от веса окисляемого УВ, предпочтительно 1% неорганич. карбоната и 0,5—1% органич. соли. Последнюю можно вводить в готовом виде или добавлять Na_2CO_3 и стеариновую к-ту. Для получения оптимальных выходов ГП следует сократить продолжительность р-ции, не доводя до полной конверсии всего УВ; в случае I предпочтительно прервать р-цию после окисления 40—50% УВ. Р-цию можно проводить в присутствии инертного разбавителя ($C_2H_2Cl_4$, C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$ и более высокохлорированные бензолы). Применение разбавителя особенно рекомендуется при окислении УВ с двумя окисляемыми группами, в частности *п*-диизопропилбензола (II); р-цию можно проводить при более высокой т-ре (в случае II — при 90—100°, вместо 80°, без разбавителя) и получать более высокую конверсию, чем в отсутствие разбавителя, при том же кол-ве вредных побочных продуктов. При получении дигидроперекисей диалкилбензолов не рекомендуется добиваться очень высоких конверсий УВ, так как выходы при этом понижаются. Рекомендуется р-цию проводить так, чтобы часть УВ оставалась неконвертированной, выделять дигидроперекись из реакционной смеси, а остаток, состоящий из непрореагировавшего УВ, моногидроперекиси и р-рителя, рециркулировать в реакционную зону вместе со свежим диалкилбензолом и стабилизатором. Преимущество данного способа — исключительно высокая скорость р-ции. В приведенных примерах окисления I реактор представлял собой стеклянную колонку диам. 55 *мм* и длиною ~ 30 *см* с центральным вводом газа в нижнюю часть колонки через пористую стеклянную пластинку. Реактор соединен с обратным холодильником и укреплен на водяной бане с термостатич. регулятором. Стабилизаторы диспергировали в реакционной среде с помощью мешалки. В реактор загружали 200 *мл* I, содержащего 1 вес.% его ГП и различные кол-ва стеарата Na и Na_2CO_3, измельченного в шаровой мельнице и просеянного через сито 76 μ. Смесь нагревали до 80° и пропускали воздух со скоростью 5—6 *л/час*. Наибольшая скорость р-ции достигнута в присутствии 0,5—1 вес.% стеарата и 0,5—1 вес.% Na_2CO_3 (0,85—0,87 вес.% ГП за 1 час, из них 0,87% при 1% стеарата +1% Na_2CO_3), тогда как в присутствии одного лишь стабилизатора скорость р-ции не превышала 0,46% в 1 час. Аналогичные результаты получены при окислении II. Получаемые ГП применимы в качестве ускорителей р-ций полимеризации и окисления и в качестве полупродуктов в произ-ве фенолов и кетонов. Я. Кантор

51241 П. **Получение пентахлорфенола.** Альбрехт (Verfahren zur Herstellung von Pentachlorphenol. Albrecht Manfred) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 965406, 6.06.57

«Гексахлорфенол» (гексахлорциклогексадиен-1,4-он-3) восстанавливают при 80—100° разб. р-ром NaOH, насыщ. SO_2. Р-цию ведут в водн. эмульсии без добавления органич. р-рителей, но в присутствии небольшого кол-ва поверхностноактивного в-ва (дибутилнафталинсульфокислота, алкилсульфамид уксусной к-ты, содержащей в алкиле 12—18 атомов С). 3 *г* технич. алкилсульфамида уксусной к-ты растворяют в 300 *г* воды. При размешивании в р-р вносят 300 *г* «гексахлорфенола», затем постепенно прибавляют насыщ. SO_2 р-р 160 *г* NaOH в 800 *г* воды. При размешивании и т-ре 80—100° в течение 4 час. пропускают SO_2 (выходящий из обратного холодильника неиспользованный SO_2 может быть использован повторно). Выпавший бледно-желтый пентахлорфенол (I) фильтруют и сушат, выход неочищ. I ~ 270 *г*. После настаивания неочищ. I в петр. эфире на холоду (для отделения клейких примесей) получают 225 *г* бесцветного I, т. пл. 180—182°. Я. Данюшевский

51242 П. **Получение *п*-(α-кумил)-фенола.** Джорис (Process for preparation of para-alpha-cumyl phenol. Joris George G.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2769844, 6.11.56

$C_6H_5C(CH_3)_2C_6H_4OH$ (I) получают р-цией 1 моля $C_6H_5C(CH_3)_2OH$ (II) с 2—10 молями C_6H_5OH (III) при 120—150° в присутствии H_2SO_4, применяемой в кол-ве > 0,1%, но < 2%. Вместо II и III можно употреблять неочищ. продукт окисления кумола (IV) воздухом, содержащий неокисленный IV в кол-ве $\leqslant$ 90% (лучше $\leqslant$ 60%), $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ (V), $[C_6H_5C(CH_3)_2O]_2$ (VI), II

и другие в-ва. В указанных условиях р-ции **V** образует **III** и ацетон, а **VI** дает **I** и ацетон. Пропусканием воздуха через **IV**, в котором суспендировано 2—3% MnO_2 или 0,3—0,4% PbO_2, при 50° в течение 70 час. получают смесь эквимолярных кол-в **V** и **II** и 40—45% неокисленного **IV**. Если PbO_2 добавлять к смеси **IV** и **V** при 100°, образуется **II**. Катализаторами окисления могут также быть BaO, CrO_3, окись и карбонат Co. К 33,3 ч. **III** в течение ~80 мин. прибавляют 200 ч. продукта, полученного окислением **IV** воздухом при 50° в присутствии 0,35% PbO_2, профильтрованного и содержащего 27% **V**, 21% **II**, 7% **VI**, 2% $C_6H_5COCH_3$, 42% **IV**, 1% неидентифицированных в-в и следы PbO_2 (после указанного прибавления молярное отношение **III** и **V** к **II** = 2,3 : 1, **V** : **II** = 1, 15 : 1. Процесс ведут при 140° с перемешиванием в присутствии 96%-ной H_2SO_4 (0,24—1,4%). Образующийся ацетон отгоняется через колонну с насадкой, соединенную с реактором (т-ру в колонне поддерживают 80°, что не дает удаляться азеотропу **IV** с водой). Через 15 мин. после окончания прибавления смесь охлаждают и нейтрализуют к-ту. Фракционированием при 5—10 *мм* рт. ст. выделяют **I**, т. пл. 73—75°, не содержащий побочно образующегося димера α-метилстирола. Выход **I** 87—99%, считая на **II**. Возможно выделение **I** экстракцией реакционной смеси водн. щелочью, подкислением р-ра и отделением осадка **I**. Присутствие значительных кол-в воды во время р-ции снижает ее скорость и выход **I**. Способ может быть непрерывным или полунепрерывным.

И. Шалавина

51243 П. Способ получения бис-(3,4-диоксифенил)-алканов. Сумики, Юкай, Тамура Сабуро. Японск. пат. 429, 24.01.56

Бис-(3,4-диоксифенил)-алканы получают конденсацией пирокатехина или его диметилового эфира с дихлорангидридом или полиангидридом алифатич. насыщ. дикарбоновой к-ты с 4—10 атомами C, после чего продукт конденсации восстанавливают и, в случае необходимости, омыляют метоксильные группы. 13 *г* азелаиновой к-ты (**I**) и 25 *г* $SOCl_2$ нагревают 3 часа при ~60° и отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме. К дихлорангидриду **I** прибавляют 20 *г* *о*-$CH_3OC_6H_4OCH_3$ в 100 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ (**II**) и при охлаждении до т-ры ⩽0° при перемешивании понемногу прибавляют 25 *г* безводн. измельченного $AlCl_3$, размешивают 2 часа при 0°, 3 часа при 20° и оставляют на 10 час. при 20°. Реакционную смесь разлагают смесью льда и HCl, отгоняют **II** с паром, остаток отфильтровывают, промывают водой, кипятят с разб. р-ром Na_2CO_3, осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизацией из спирта выделяют 21 *г* *бис*-(3,4-диметоксибензоил)-гептана (**III**), т. пл. 101—103°. 11 *г* **III**, 35 *г* амальгамированного Zn, 40 *мл* лед. CH_3COOH, 50 *мл* конц. HCl и 30 *мл* толуола кипятят ~40 час., причем через каждые 5 час. прибавляют по 6 *мл* конц. HCl, по охлаждении отделяют толуольный слой, из водн. слоя в вакууме отгоняют CH_3COOH и остаток извлекают эфиром. Экстракт соединяют с толуольным слоем, промывают водой, разб. р-ром Na_2CO_3 и водой, удаляют органич. р-рители и кристаллизацией остатка из лигроина выделяют 6,1 *г* *бис*-(3,4-диметоксифенил)-нонана (**IV**), т. пл. 57°. Смесь 5 *г* **IV**, 50 *мл* лед. CH_3COOH и 60 *мл* HJ (*d* 1,7) кипятят 30 мин. при 130—140°, охлаждают, выливают в воду, извлекают эфиром, экстракт промывают водой, водн. р-ром $Na_2S_2O_3$ и водой, отгоняют р-рители в вакууме и кристаллизацией затвердевшего остатка из смеси эфира с лигроином выделяют 3 *г* *бис*-(3,4-диоксифенил)-нонана, т. пл. 106—108°. Кипячением себациновой к-ты (**V**) в течение нескольких часов со значительным избытком $(CH_3CO)_2O$, отгонкой лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в вакууме и кристаллизацией из C_6H_6 получают полиангидрид **V**, т. пл. 71°. Из 47 *г* вератрола, 20 *г* полиангидрида **V**, 200 *мл* **II** и 48 *г* безводн. $AlCl_3$ (2 дня, 0°) получают 11 *г* *бис*-(3,4-диметоксибензоил)-октана (**VI**), т. пл. 106—107° (из бзл.); восстановлением **VI** получают *бис*-(3,4-диметоксифенил)-декан (**VII**), выход 54%, т. пл. 82—83° и гидролизом метоксильных групп **VII** — *бис*-(3,4-диоксифенил)-декан, выход 38%, т. пл. 129—131°. Продукты обладают более высоким антиокислительным действием по сравнению с нордигидрогваяретовой к-той.

С. Петрова

51244 П. Получение 1-арилоксипропандиолов-2,3. Нагель (Verfahren zur Herstellung von α-Phenylglycerinäthern. Nagel Konrad) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962337, 18.04.57

Указанные в-ва получают р-цией 1-хлорпропандиола-2,3 (**I**) с фенолятами при повышенных т-рах и, в противоположность существующим методам, не в гомог. среде (в расплаве или в р-ре), а в гетерог., для чего диспергируют компоненты р-ции в не растворяющей их органич. жидкости, напр. в ароматич. углеводородах (C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, ксилол), а также алифатич. (*н*-октан, бензиновые фракции) и циклоалифатич. (циклогексан, метилциклогексан, декалин). В качестве фенолятов применяют щел. и щел.-зем. соли моно-, ди- и трифенолов и их моно-, ди-, три-, тетра- и пентазамещ. (напр., хлорфенолы, крезолы, хлоркрезолы, нитрофенолы, гваякол, эвгенол, гидрохинон, резорцин, пирогаллол и его диметиловый эфир). Из р-ра 5 молей C_6H_5OH и 5 молей NaOH в 100 *мл* воды отгоняют воду в виде азеотропа с толуолом, а затем к перемешиваемой суспензии безводн. C_6H_5ONa в 1000 *мл* кипящего толуола прибавляют по каплям в течение 6 час. 5,5 молей **I**, выдерживают 1 час, отгоняют р-ритель и остаток фракционируют в вакууме, получая с 75—80%-ным выходом свободный от фенола 1-феноксипропандиол-2,3, т. кип. 161°/2 *мм*, т. пл. 50—53°. При замене толуола абс. этанолом выход эфира 60—63%, т. пл. 49—53°. К кипящей суспензии 2 молей *о*-$CH_3C_6H_4ONa$ в 1000 *мл* бензина (т. кип. 120—130°) прибавляют по каплям в течение 2,5 час. 2,2 моля **I**, выдерживают 1 час и после отгонки р-рителя перегоняют при 147—151°/0,3 *мм* свободный от крезола *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$, выход 80—85%, т. пл. 64—66°. При применении этанола выход неочищ. эфира 70%. 1,25 моля безводн. 2-Cl, 6-$CH_3C_6H_3ONa$ взмучивают в кипящем бензине (т. кип. 120—130°), прибавляют в течение 2 час. 1,45 моля **I**, выдерживают 0,5 часа и после удаления р-рителя перегоняют при 156—158°/0,4 *мм* свободный от крезола 2-Cl, 6-$CH_3C_6H_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$, выход 80—85%, т. пл. 71°. При применении этанола получают очень загрязненный эфир. К кипящей суспензии 2 молей безводн. C_6Cl_5ONa (**II**) в 1500 *мл* ксилола прибавляют в течение 2—3 час. 2,2 моля **I**, выдерживают еще 0,5 часа, отфильтровывают NaCl, по охлаждении выпадает $C_6Cl_5OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (**III**), т. пл. 89—94°, выход 88—92%. Для очистки **III** растворяют в C_6H_6, р-р промывают разб. NaOH и водой до нейтр. р-ции (при этом возвращают 4—6% **II**), а высушенный **III** кристаллизуют из C_6H_6, $CHCl_3$ или толуола. Выход чистого **III** ~70%, т. пл. 114—115°. Проводя р-цию в среде воды, получают 17—18%-ный выход **III** (т. пл. 80—85°) и 60% возвращенного **II**; в этаноле — 50%-ный выход **III** (т. пл. 80—85°) и 13% возвращенного **II**; в циклогексаноне — 42% превращения, а после 2-кратной кристаллизации продукта 18%-ный выход **III**, т. пл. 100°.

В. Оноприенко

51245 П. Выделение и очистка флороглюцина. Кейк (Separation and purification of phloroglucinol. Cake William R.) [Heyden Chemical Corp.]. Пат. США 2773908, 11.12.56

Из смеси, полученной сплавлением щелочно-метал-

лич. соли 1,3,5-бензолтрисульфокислоты с NaOH и последующим подкислением плава неорганич. к-той, экстрагируют флороглюцин (I) и другие многоатомные фенолы, удаляют экстрагент, остаток растворяют в органич. р-рителе (*о*-, *м*- или *п*-ксилолы, толуол, хлор-, этил-, дихлор- и диэтилбензолы, кумол, *п*-цимол, мезитилен), р-р нагревают при 110—140° для превращения дигидрата I в безводн. I, который не растворим в указанных р-рителях. От горячей массы отфильтровывают I, из фильтрата при охлаждении выделяют резорцин. Смесь 38,5 *г* 1,3,5-бензолтрисульфоната Na, 122 *г* 49%-ного NaOH и 50 *мл* воды нагревают 1 час при 320—335° и перемешивании в атмосфере N_2. Плав растворяют в воде, подкисляют HCl или H_2SO_4 до pH 5—6. Р-р насыщают NaCl и экстрагируют 3 раза по 100 *мл* этилацетата. Из высушенного экстракта упаривают р-ритель и получают ~7 *г* неочищ. дигидрата I, который растворяют в 150 *мл* ксилола и кипятят 15 мин. Образующийся безводн. I отфильтровывают от горячего р-ра. После кристаллизации из воды получают 4,1 *г* I, т. пл. 214—216°. И. Шалавина

51246 П. **Получение *п*-нитробензальдоксима.** **Зидель, Шейрих** (Verfahren zur Herstellung von p-Nitrobenzaldoxim. Siedel Walter, Scheurich Wilhelm) [Parke, Davis & Co.]. Пат. ФРГ 1006415, 19.09.57

п-Нитробензальдоксим (I) получают, обрабатывая *п*-нитротолуол (II) эфирами азотистой к-ты и алкоголятами щел. металлов. Способ характеризуется тем, что к р-ру II и эфира азотистой к-ты в низшем алифатич. спирте с 1—5 атомами С при 20—40° постепенно прибавляют алкоголят щел. металла. В колбе емк. 3 *л* суспендируют 114 *г* II в 250 *г* абс. C_2H_5OH, прибавляют 93 *г* этилнитрита и перемешивают при ~20°, пока II не перейдет в р-р. К р-ру в течение 10 мин. прибавляют 150—170 *г* C_2H_5ONa, т-ра не должна превышать 40°. Смесь перемешивают еще 2 часа и затем оставляют на 12 час. К закристаллизовавшейся смеси прибавляют 1500 *мл* воды, отсасывают нерастворившийся II и немного смолы; к фильтрату прибавляют 180 *г* 25%-ной HCl при т-ре $\leqslant 10°$. Выпавший I отсасывают через 2 часа и промывают водой. Выход I 110 *г* (80%), т. пл. 125—128°. I может быть перекристаллизован из воды. Б. Фабричный

51247 П. **Получение терефталевой кислоты или ее солей и производных из бензоата калия.** **Рекке, Штейн, Ширп** (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure bzw. deren Salzen bzw. deren Derivaten aus Kaliumbenzoat. Raecke Bernhard, Stein Werner, Schirp Hubert) [Henkel & Cie G. m.b. H.]. Пат. ФРГ 965399, 6.06.57

Доп. к пат. ФРГ 958920 (РЖХим, 1958, 33462). Терефталевую к-ту (I) получают нагреванием C_6H_5COOK (II) в атмосфере инертного газа выше 340° в присутствии солей K, напр., K_2CO_3 и катализаторов: Pb, Zn, Hg, Cd или их окислов; лучше CdO. Неочищ. реакционную смесь растворяют в воде, фильтруют, подкисляют фильтрат HCl или H_2SO_4 для выделения органич. к-т, из их смеси экстрагируют водой непревращенную C_6H_5COOH и в остатке получают I. Во вращающийся автоклав из легированной стали загружают 117 *г* II, 50 *г* K_2CO_3, 11 *г* CdO, нагнетают N_2 до 50 *ат* и выдерживают смесь 5 час. при 450°. Получают 158 *г* неочищ. I, из которой извлекают 49,7 *г* чистой I. Приведены примеры получения I из II с применением Fe_2O_3, ZnO, Zn, Pb и CdO (в последнем случае в различных условиях). Выход чистой I составляет, соответственно, 23,2; 12,9; 30,9; 40,0; 40,3; 17,5 и 17,4%. 145 *г* C_6H_5COONa, 53 *г* Na_2CO_3 и 10 *г* CdO нагревают в автоклаве 4 часа при 500°, перед нагреванием нагнетают CO_2 до 50 *ат*. Получают 175 *г* неочищ. I, из 100 *г* которой экстракцией выделяют 8,4 *г* чистой I. А. А.

51248 П. **Получение терефталевой кислоты или ее солей и производных.** **Рекке, Ширп, Штейн** (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure bzw. deren Salzen und Derivaten. Raecke Bernhard, Schirp Hubert, Stein Werner) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 966335, 25.07.57

Доп. к пат. ФРГ 965399 (см. пред. реф.). Усовершенствование способа, приведенного в пат. 965399, заключается в том, что в качестве катализатора р-ции применяют соли Cd с органич. или минер. к-тами. В стальной автоклав загружают 100 *г* C_6H_5COOK и 3 *г* CdF_2, выдерживают 2 часа при 440° под давл. CO_2 10 *ати*, выводя из автоклава образующийся C_6H_6. Продукт р-ции растворяют в 300 *мл* кипящей воды, фильтруют, остаток на фильтре дважды промывают горячим разб. р-ром NaOH, фильтрат подкисляют HCl, отфильтровывают осадок, обрабатывают его кипящей водой и получают 42,6 *г* чистой терефталевой к-ты (I). Приведены примеры получения I с применением Cd-фталата и Cd-бензоата. Выход чистой I составляет, соответственно, 41,5 и 42%. А. Артемьев

51249 П. **Переработка водных растворов щелочных солей терефталевой кислоты.** **Шютт** (Verfahren zur Aufarbeitung von Alkalisalze der Terephthalsäure enthaltenden wäßrigen Lösungen. Schütt Hartwig) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959184, 28.02.57

Установлено, что из водн. р-ра средней K-соли терефталевой к-ты (I) CO_2 выделяет трудно растворимую кислую K-соль терефталевой к-ты (II), которая при последующем нагревании с водой диспропорционирует на свободную терефталевую к-ту и I, остающуюся в р-ре. Предлагается использовать это наблюдение для выделения II из водн. р-ров I в смеси с средними K-солями других к-т, напр. бензойной и ортофталевой. Выделяющуюся CO_2 можно использовать повторно. 75 *кг* водн. р-ра смеси продуктов изомеризации средней K-соли ортофталевой к-ты, содержащей 10,86 *кг* I, помещают в автоклав и при ~20° в течение 8 час. при перемешивании обрабатывают CO_2 под давлением 2 *ат*. Осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 6,34 *кг* II. Фильтрат упаривают до 1/3 первоначального объема, повторно обрабатывают CO_2 и получают еще 1,96 *кг* II. Фильтрат вновь упаривают и снова обрабатывают CO_2, получают еще 0,508 *кг* II. Общий вес полученной II 8,808 *кг*, выход 96,4%. Приведено еще 6 примеров выделения II. А. Артемьев

51250 П. **Очистка терефталевой кислоты.** **Фликкингер, Шнейдерс, Адам, Тришман, Вейсс** (Verfahren zur Gewinnung reiner Terephthalsäure. Adam Karl, Flickinger Erich, Schneiders Joseph, Trieschmann Hans-Georg, Weiss Bernhard) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965231, 6.06.57

Неочищенную терефталевую к-ту (I), получаемую окислением HNO_3 *п*-диалкилзамещ. бензолов, растворяют в водн. р-рах щелочей (NaOH). В кипящий р-р, содержащий 5—15% I, при pH > 8 понемногу добавляют $KMnO_4$ (2—8 вес. ч. на 100 вес. ч. I) до тех пор, пока фиолетовая окраска р-ра не будет сохраняться $\geqslant 1$ час. Р-р I фильтруют и обрабатывают восстановителями, либо H_2 под давл. 300 *ати* и т-ре 80—200° над катализаторами гидрирования (с последующим выделением I из р-ра минер. к-тами), либо при кипении р-ра I, газообразным SO_2, что удобнее, так как этим же достигается и осаждение I из ее р-ра в щелочи. 300 *кг* неочищ. I, полученной окислением *п*-изо-$(C_3H_7)_2C_6H_4$ HNO_3, растворяют в 6000 *л* 2,5%-ного NaOH, р-р нагревают до 95—100° и вносят в него порциями по 3 *кг* $KMnO_4$ до тех пор, пока фиолетовая окраска не сохранится в течение 75 мин. Р-р фильтруют от

MnO_2, нагревают до кипения и пропускают SO_2, пока в выходящих газах не появится запах SO_2. Р-р I медленно охлаждают до 80°, подавая в него SO_2. Выпавшую I отфильтровывают, промывают 3000 *л* воды при 80°, затем CH_3OH и высушивают. Получают 271 *кг* весьма чистой I, выход ~100%. А. Артемьев

51251 П. Очистка терефталевой кислоты. Энгельберц, Фриш (Verfahren zur Reinigung von Terephthalsäure. Engelbertz Paul, Frisch Peter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 966323, 25.07.57

Неочищенную терефталевую к-ту (I), получаемую окислением *п*-ксилола и содержащую в качестве основной примеси *п*-толуиловую к-ту (II), для удаления II перемешивают при повышенной т-ре с конц. H_2SO_4 (от 75%-ной до содержащей свободный SO_3), отфильтровывают жидкость под вакуумом, и в остатке после промывки его до нейтр. р-ции водой получают очищ. I. С той же целью неочищ. I растворяют в конц. H_2SO_4 (от 80%-ной до содержащей свободный SO_3) и из р-ра выделяют чистую I, постепенно разбавляя его менее конц. H_2SO_4 или водой. 142 *г* неочищ. I, содержащей 90% I и 10% II, перемешивают 2 часа при 60° с 1800 *г* конц. H_2SO_4. H_2SO_4 отсасывают и после промывки осадка водой получают 109 *г* I, содержащей 3% II. Повторная обработка в течение 3—5 час. при 130° приводит к получению чистой I. 130 *г* 86%-ной I растворяют при 25° в 2000 *г* 100%-ной H_2SO_4. Затем при той же т-ре добавляют по каплям 2000 *г* 92%-ной H_2SO_4, отфильтровывают осадок, промывают его водой и получают 44 *г* чистой I. Фильтрат разбавляют 4200 *г* 90%-ной H_2SO_4 и получают еще 36 *г* чистой I. А. Артемьев

51252 П. Производство пластификатора. Танака, Такахаси [Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1834, 7.04.54

К кипящей смеси 100 ч. $(CH_3)_2C(C_6H_4OH\text{-}n)_2$, 100 ч. $ClCH_2COOH$, 100 ч. воды и 100 ч. C_2H_5OH постепенно прибавляют 90 ч. р-ра NaOH (приготовлен из 100 ч. 89%-ного NaOH и 200 ч. воды), перемешивают смесь 3 часа при 90—95° и нейтрализуют разб. H_2SO_4. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 135 ч. (90%) $(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2COOH\text{-}n)_2$, т. пл. 169—170° (из воды). 100 ч. $(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2COOH\text{-}n)_2$, 100 ч. C_4H_9OH, 3 ч. конц. H_2SO_4 и 2 ч. $Al_2(SO_4)_3$ кипятят 7—8 час. и перегоняют продукт р-ции. Получают 106 ч. (80%) $(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2COOC_4H_9\text{-}n)_2$, т. кип. 278—285°/4 *мм* или 178—180°/0,001 *мм*. Аналогично получают следующие диэфиры общей ф-лы $(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2COOR\text{-}n)_2$, (указаны R, т-ра кипения, т-ра плавления и выход): C_2H_5, 262—265°/4 *мм*, 68—69°, —; *изо*-C_3H_7, 255—258°/7 *мм*, 90—90,5°, 85%; 2-этилгексил, 249—260°/4 *мм*, —, 73%. И. Иоффе

51253 П. Получение лактамов. Тимлер (Verfahren zur Herstellung von Lactamen. Timmler Helmut) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964047, 16.05.57

Продукты сочетания арилдиазониевых солей с цианэтилацетоуксусными эфирами общей ф-лы $R'R''C_6H_3$-$NHN{=}C(COOR''')CH_2CH_2CN$ (R′ и R″ — H, алкил, алкоксил, аралкоксил или галоид; R‴ — низший алкил) при повышенном давлении и т-ре < 100° в присутствии скелетного Ni и органич. р-рителей (низших алифатич. спиртов) каталитически гидрируют в лактамы арилгидразона α-кето-δ-аминовалериановой к-ты общей ф-лы $R'R''C_6H_3NHN{=}\overline{CCH_2CH_2CH_2NHC}O$. 78 *г* *п*-метоксифенилгидразона этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной к-ты (получен из *п*-анизидиндиазонийхлорида и цианэтилацетоуксусного эфира, т. пл. 89°; изомер т. пл. 121°) в 700 *мл* CH_3OH гидрируют в присутствии 20 *г* скелетного Ni при 60—70° и 60—80 *ат*. Через 2 часа поглощается 13,4 *л* H_2 (вычислено 13,6 *л*). Р-р, освобожденный от Ni, концентрируют и выделившийся при этом лактам *п*-метоксифенилгидразона α-кето-δ-аминовалериановой к-ты кристаллизуют из спирта. Получают 40 *г* бледно-желтых кристаллов, т. пл. 167°. Из изомера с т. пл. 121° аналогично получают кетолактамгидразон, т. пл. 176°. Из маточного р-ра можно выделить 15 *г* хлоргидрата *п*-анизидина. Аналогично из фенил-3,4-диметоксифенил- (т. пл. 129°), *п*-бензилоксифенил- (т. пл. 108°) и *п*-хлорфенилгидразона этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной к-ты (т. пл. 92°, изомер с т. пл. 151°; при обработке смесью лед. CH_3COOH с H_2SO_4 переходит в изомер с т. пл. 92°) получают кетолактамгидразоны с т. пл. 226, 131, 172 и 201° соответственно. Я. Данюшевский

51254 П. Получение сульфонилуретанов. Хак, Карстенс (Verfahren zur Herstellung von Sulfonylurethanen. Haack Erich, Carstens Ernst) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 13788, 9.09.57

Сульфонилуретаны общей ф-лы *п*-$RCONHC_6H_4SO_2$-$NHCOOR'$ (R — H, алкил, арил или аралкил, R′ — алкил, арил или аралкил) получают обработкой сульфонилмочевины спиртом с одновременным добавлением такого кол-ва к-ты, которое необходимо для нейтр-ции образующегося амина, причем реакционная среда не должна быть кислой. К 129 *г* *п*-ацетиламинобензолсульфонилмочевины добавляют CH_3OH до образования густой кашицы. Перемешиваемую смесь нагревают до кипения CH_3OH и в течение ~30 час., прибавляют по каплям 14 *мл* конц. H_2SO_4. Продукт охлаждают, отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход сульфонилуретана ~100%. В конце р-ции масса перемешивается легче, чем в начале; это позволяет после проведения р-ции добавлять в реакционную массу новые порции исходных в-в и вести р-цию снова. Сульфонилуретаны являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в. В. Шарф

51255 П. Разделение хлорнитробензолов (Procédé de récupération de chloronitrobenzènes) [General Aniline et Film Corp.]. Франц. пат. 1122744, 12.09.56

В результате хлорирования $C_6H_5NO_2$ (I) образуется смесь непрореагировавшего I, 2-$ClC_6H_4NO_2$ (II), 3-$ClC_6H_4NO_2$ (III), 4-$ClC_6H_4NO_2$ (IV) и 2,5-$Cl_2C_6H_3NO_2$ (V). Эту смесь подвергают фракционированной перегонке (ФП) для получения дистиллята, состоящего из загрязненного III, и остатка, содержащего изомерные моно- и дихлорнитробензолы. Остаток сульфируют олеумом (VI), содержащим 1—30% свободного SO_3, при 40—120° (70—95°), и обработкой водой удаляют просульфировавшийся II и IV, растворимые в воде. Масло (III и V) подвергают ФП в вакууме, отделяя фракцию III, которую затем подвергают фракционному вымораживанию (ФВ) при т-ре до ~40° для получения очищ. III. Остаток, получаемый при ФП, подвергают ФВ при т-ре до ~52° для получения очищ. V. 108 ч. остатка от ФП продуктов хлорирования I (после удаления основного кол-ва III), содержащего 8,1% III, 29,5% II и IV, 45,6% V и 16,8% изомерных $Cl_2C_6H_3NO_2$, прибавляют к 800 ч. 10%-ного VI, р-р нагревают до 90° и поддерживают эту т-ру 6 час. Смесь разбавляют водой и отмывают теплой водой H_2SO_4 и просульфировавшиеся в-ва. Получают 75 ч. продукта с т. заст. 32,5° (в основном дихлорнитробензолы и немного III). 2650 ч. полученного масла подвергают ФП на насадочной колонне (длина 1,2 *м*, диам. 25 *мм*) эффективностью ~9 теоретич. тарелок. В 1-й фракции получают 265 ч. 95%-ного III с т. заст. 42°, 2-ая фракция имеет т. заст. ~30°, остаток (2265 ч.) представляет собой изомерные $Cl_2C_6H_3NO_2$, т. заст. 39—40°. 2540 ч. остатка подвергают ФВ в трубчатом вертикальном аппарате. Смесь медленно охлаждают с 40 до ~15°, затем по-

степенно нагревают до $\sim 52°$, давая стекать образующейся жидкости. Фракцию с т. заст. 40—52° вымораживают повторно, остаток расплавляют. Получают 1360 ч. V с т. заст. 52,8°. Общий выход V (на двух стадиях) 70% (теор.). 800 ч. смеси, содержащей 7,0% III, 13,7% II и IV, 68,0% V и 21,3% изомерных $Cl_2C_6H_3NO_2$ прибавляют к 1000 ч. 20%-ного VI. Смесь нагревают 1 час при 70° и 5 час. при 90° и отмывают водой сульфокислоты. Получают 605 ч. масла, т. заст. 34,6° (V, изомерные $Cl_2C_6H_3NO_2$ и небольшое кол-во III). Масло фракционируют в вакууме на колонне эффективностью 9 теоретич. тарелок. Получают 160 ч. 95%-ного III с т. заст. 42°, немного промежуточной фракции с т. заст. $\sim 30°$ и 2370 ч. остатка с т. заст. 39—40°. 2530 ч. этого остатка подвергают ФВ, как указано выше. Получают 1360 ч. очищ. V, выход 62,6% (теор.). 50 ч. смеси изомеров. полученной при очистке III и содержащей 77% III и $\sim 23\%$ II и IV (т. заст. $\sim 33°$), прибавляют к 190 ч. $\sim 10\%$-ного VI, р-р нагревают до 85° в течение 4 час. Сульфокислоты отмывают водой. Масло высушивают. Получают 36 ч. 91,5%-ного III, выход 85% (теор.). Продукт может быть дополнительно очищен при помощи ФВ или ФП. 50 ч. жидкой смеси изомеров, полученной при ФВ неочищ. III, содержащей $\sim 70\%$ III, прибавляют к 90 ч. $\sim 20\%$ ного VI, нагревают 3 часа при 120°, разбавляют водой, промывают теплой водой и сушат. Получают 32 ч. 90,5%-ного III, т. заст. 39,5°, выход 82,5% (теор.). Продукты, очищ. по этому способу, являются промежуточными в-вами для синтеза красителей, гербицидов и лекарственных препаратов. В. Красева

51256 П. Непрерывное диазотирование аминов. Бёймлер, Бауш, Хупфер (Verfahren zur kontinuierlichen Diazotierung von Aminen. Bäumler Rudolf, Bausch Walter, Hupfer Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 960205, 21.03.57

В предварительно охлажд. р-ритель или разбавитель, который в процессе работы обогащается реакционной смесью, одновременно и непрерывно вводят диазотируемый амин (как таковой или в форме соли, возможно в смеси с р-рителем), диазотирующий реагент, а также одну или несколько к-т и разбавитель, причем прибавление реагентов регулируют в зависимости от состава получаемых продуктов, которые непрерывно удаляют из системы. В частности, указано: а) пропускание реакционной смеси через дополнительную емкость для завершения р-ции; б) основная р-ция проходит в циклич. потоке, причем ввод отдельных реагентов проводят в одном или нескольких местах, а поток жидкости полностью или частично находится в состоянии турбулентного движения; в) ввод одной или нескольких компонент проводят через дюзы; г) включение в циклич. поток одной или нескольких буферных емкостей с перемешиванием или без него; д) дозирование диазотирующего реагента регулируют при помощи измерения окислительно-восстановительного потенциала. Приведена схема технологич. процесса и описание непрерывного диазотирования анилина (выход 99,5%), 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5, сульфаниловой к-ты, *п*-нитроанилина, 2,4-динитроанилина и 4-амино-4′-метоксидифениламина (I). 1550 *г* суспензии из 1000 ч. тонкоизмельченного I (содержание основания I 47,2%), 6500 ч. воды и 860 ч. 30%-ной технич. HCl при 10° непрерывно диазотируют 340 *г* 10%-ного водн. р-ра $NaNO_2$. В течение 1 часа в аппарат вводят 1910 *г* указанной суспензии и столько $NaNO_2$ (~ 394 *г/час* 10%-ного р-ра $NaNO_2$), чтобы потенциал Pt/Hg_2Cl_2, измеряемый в буферном сосуде, составлял ~ 520 *мв*. В колбе для последующего перемешивания без дальнейшего прибавления $NaNO_2$ поддерживается потенциал ~ 580 *мв*; отходящая смесь вызывает посинение бумажки, пропитанной р-ром 4,4′-диаминодибензилсульфона. После 3 час. нагревания при 50° на каждый 1 *кг* смеси прибавляют 50 *г* технич. HCl и осторожно высаливают 137 *г* NaCl на каждый 1 *кг* смеси, медленно охлаждают и отфильтровывают хлористый диазоний в виде больших сине-черных игл, выход 94,5%. В. Уфимцев

51257 П. Выделение ароматических аминов из реакционной смеси, полученной восстановлением по Бешану. Рибнес, Сёдерхольм (Sätt att framställa aromatiska aminer ur reaktionsblandningen efter Béchampreduktioner. Ribbnäs B. I. T., Söderholm B. I.) [AB Bofors]. Шведск. пат. 156427, 9.10.56

Реакционную смесь, полученную при восстановлении нитросоединений по способу Бешана, экстрагируют р-рителем, не смешивающимся с водой в спец. экстракторе (Э). Реакционную массу, полученную при восстановлении *п*-$O_2NC_6H_4COOC_2H_5$ по Бешану и содержащую 52 ч. воды вместе с растворенными в ней солями, 25 ч. FeO и 11 ч. *п*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ (I), передают в Э. Смесь нагревают через рубашку Э до 75°. Через дно Э подают 50 ч. толуола (II), нагретого до 75°, со скоростью 5—10 ч. в 1 мин. Циркуляцию II продолжают 30—60 мин. Органич. слой, содержащий $\sim 22\%$ I, отделяют для переработки, в Э вводят еще 50 ч. II и повторяют процесс. Отделяют р-р, содержащий 2% I. После этого в Э вводят воду, так чтобы граница раздела II с реакционной массой находилась немного выше трубопровода для удаления экстракта, дают отстояться и удаляют органич. слой. Э освобождают от FeO и промывают. Экстракты с низким содержанием I используют при повторных экстракциях вместо чистого II. Приведены схема и описание экстрактора. Б. Фабричный

51258 П. Гидрирование фталонитрилов. Хитон (Hydrogenation of phthalonitriles. Heaton Charles D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2773902, 11.12.56

о-, *м-* или *п*-ксилилендиамины получают гидрированием соответственно *орто-*, *изо-* и терефталонитрила (I) в среде (1—5 ч. на 1 ч. фталонитрила) из 50—95 вес.% жидкого NH_3 и 50—5 вес.% воды (лучше из 80 вес.% NH_3 и 20 вес.% воды) в присутствии Со-катализатора, предпочтительно скелетного Со, в кол-ве 1—20 ч. на 1 ч. фталонитрила. Р-цию проводят при ~ 60 —149° (~ 82—121°) и давлении не ниже давления, при котором NH_3 остается в жидком состоянии $\sim$ 105—196 *ат*). 25 ч. I и 5 ч. скелетного Со загружают в автоклав, в который вводят 100 ч. безводн. жидкого NH_3 и H_2 до давл. 84 *ат*. Автоклав при перемешивании нагревают до $\sim 116°$ и продолжают р-цию до прекращения падения давления (2,5 часа), после чего автоклав охлаждают, выпускают NH_3 и H_2, разбавляют реакционную смесь CH_3OH, фильтруют и фильтрат перегоняют, собирая фракцию с т. кип. $\sim 105°/2$ *мм*. Выход *м*-ксилилендиамина 80%, скорость конверсии I 0,034 ч. на 1 ч. катализатора в 1 мин. Аналогично получают *о-* и *п*-ксилилендиамины. Диамины применяют в качестве полупродуктов в произ-ве синтетич. волокон, эпоксидных смол, диизоцианатов для произ-ва синтетич. каучука, пористых смол. Я. Кантор

51259 П. Способ получения 2-амино-4-нитрофенилалкиловых эфиров или продуктов их ацилирования. Профт (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-nitrophenylalkyläthern bzw. ihren Acylierungsprodukten. Profft Elmar). Пат. ГДР 12139, 24.09.56

2,4-динитрофенол обычным образом восстанавливают до 2-амино-4-нитрофенола, последний ацилируют ангидридами к-т, ациламиносоединение обрабатывают галоидными алкилами в присутствии K_2CO_3 в р-рителе, исключающем омыление ациламинной группы, и за-

тем гидролизуют 2-ациламино-4-нитрофенилалкильный эфир спирт. KOH с образованием 2-амино-4-нитрофенилалкильного эфира, находящего применение в качестве в-ва, обладающего сладким вкусом. 300 *г* технич. 2,4-динитрофенола восстанавливают Na_2S с образованием 167 *г* 2-амино-4-нитрофенола. Последний суспендируют в 700 *мл* 10%-ной CH_3COOH и при перемешивании быстро прибавляют 167 *мл* $(CH_3CO)_2O$, причем т-ра достигает $\sim$45°. Перемешивание продолжают, пока т-ра не упадет до $\sim$35°, оставляют на 16 час., продукт отфильтровывают, промывают водой и ацетоном. Получают 202 *г* (94%) ацетиламиносоединения, т. пл. 274—275°, которое нагревают в автоклаве с 149 *г* *н*-C_3H_7Br и 102 *г* безводн. K_2CO_3 в 520 *мл* ацетона 5 час. при 150° (давл. 15—16 *ати*). По охлаждении осадок отделяют, промывают водой, а ацетоновый р-р упаривают и полученное в-во присоединяют к осадку. Получают 212 *г* (86,5%) 2-ацетиламино-4-нитрофенил-*н*-пропилового эфира с т. пл. 100—101°. После перекристаллизации из спирта с активным углем получают 196 *г* (80%) в-ва с т. пл. 102—103°. С целью получения сладкого в-ва 212 *г* неперекристаллизованного продукта гидролизуют спирт. р-ром 63 *г* KOH при $\sim$ 20° и получают с хорошим выходом 2-амино-4-нитрофенил-*н*-пропиловый эфир. Отсутствие омыления на стадии р-ции с галоидным алкилом предохраняет от осмоления и дает возможность получать продукт, не содержащий горьких примесей.

Б. Дяткин

51260 П. Получение α-метил-β-(3,4-метилендиоксифенил)-этиламина. К а в а н и с и, М а с а д з у м и [Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5172, 27.07.55

α-Метил-β-(3,4-метилендиоксифенил)-этиламин (I) получают гидрированием β-нитроизосафрола (II) в присутствии Ni-катализатора при 50—60° и давлении H_2 80—100 *ат*. К 5 *г* II в 100 *мл* CH_3OH добавляют 2 *г* Ni-катализатора, полученного разложением Ni-формиата в среде парафинового углеводорода, и гидрируют II 2 часа при начальном давлении H_2 80 *ат* и 50°. После поглощения теоретич. кол-ва H_2 р-р фильтруют, подкисляют CH_3COOH, отгоняют р-ритель в вакууме при т-ре $< 40°$, к остатку прибавляют 40 *мл* 10%-ной HCl. Р-р экстрагируют эфиром, к водн. слою добавляют охлажд. водн. р-р NaOH и высаливают K_2CO_3. Масло экстрагируют C_6H_6, экстракт сушат и перегоняют. Получают 1,5 *г* I, т. кип. 151°/16 *мм*. К 5 *г* II в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 2 *г* скелетного Ni, гидрируют при 60° и давлении H_2 100 *ат*. Теоретич. кол-во H_2 поглощается за 2 часа. Дальнейшей переработкой выделяют 1,4 *г* I, являющегося полупродуктом для синтеза обезболивающего в-ва, 1-(3',4'-метилендиоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолина.

В. Каратаев

51261 П. Производство ароматических нитрилов. Р е й л л и (Manufacture of aromatic nitriles. R e i l l y E d w a r d L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2769832, 6.11.56

Ароматические нитрилы получают р-цией 1 моля N-алкилзамещ. ароматич. аминов [$CH_3NHC_6H_5$ (I), $(CH_3)_2NC_6H_5$, N-метилтолуидинов, N,N-диметилтолуидинов] с 1—5 молями NO при 450—550° в присутствии катализатора Ag/SiO_2 (К). Р-цию лучше проводить в паровой фазе; жидкофазное ведение процесса требует повышенного давления. К готовят пропитыванием силикагеля $[Ag(NH_3)_2]OH$ и восстановлением Ag^+ до Ag (нагревание). 10 *г* предварительно нагретого до $\sim$ 500° N,N-диметил-*n*-толуидина пропускают со скоростью 600 час.$^{-1}$ при 500° через реактор, содержащий К и смесь 11 объемн. ч. NO и 89 объемн. ч. N_2 (мол. отношение амина к NO 1 : 4). Из конденсата выделяют *n*-NCC_6H_4CN, выход 23%. Пропусканием 20 *г* N-метил-*n*-толуидина через реактор, наполненный NO и N_2 (мол. отношение амина к NO 1 : 3), при 500° со скоростью 600 час.$^{-1}$ над слоем К диам. 3,2 *см* и высотой 9,3 *см* получают *n*-NCC_6H_4CN, выход 20%. Аналогично пропусканием 60 *г* I, нагретого до т-ры $\sim$ 500°, через реактор, содержащий 11 объемн. ч. NO и 89 объемн. ч. N_2 (мол. отношение I к NO 1 : 1,8), над слоем К диам. 3,2 *см* и высотой 25 *см* при 500° со скоростью 620 час.$^{-1}$ получают C_6H_5CN (выход 18%), который отделяют от непрореагировавшего I добавлением HCl к образующейся смеси. В р-цию можно вводить р-ритель, напр. C_6H_6. Смесь, содержащую $\sim$ 10% NO, можно получать окислением NH_3 воздухом.

И. Шалавина

51262 П. Получение бензилмалононитрила. У э с т ф а л (Method for the preparation of benzylmalononitrile. W e s t f a h l J e r o m e C.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2774781, 18.12.56

Бензилмалононитрил (I) получают р-цией C_6H_6 с 1,1-дицианэтиленом (II) в присутствии $AlCl_3$ (катализатор), галоидоводорода, напр. HCl (активатор), и р-рителя [$C_6H_5NO_2$, *n*-$C_6H_4Cl_2$, лучше *симм*-$C_2H_2Cl_4$ (III)] или разбавителя (C_6H_6, который берут в кол-ве $>$ 150% по отношению к стехиометрич.) при —10—100° (лучше —10—75°), разложением к-той образующегося комплекса I с $AlCl_3$ и выделением I фильтрацией или фракционной перегонкой; выход 50—90%, считая на II. Мол. отношение II : $AlCl_3$ = 1 : 2. Активатор вводят в реакционную среду пропусканием безводн. HCl в суспензию $AlCl_3$ в р-рителе или непосредственным образованием его в реакционной среде при нагревании суспензии $AlCl_3$ в III. Реагенты можно вводить по-разному: II смешивают с C_6H_6 в нужном мол. соотношении и смесь прибавляют к суспензии $AlCl_3$ в р-рителе или разбавителе; можно отдельно добавлять II и C_6H_6 к суспензии $AlCl_3$; можно смешивать суспензию в избытке C_6H_6 с II. К суспензии 133,3 *г* сублимированного $AlCl_3$ в 250 *мл* безводн. III при перемешивании и т-ре 36—40° прибавляют по каплям в течение 30 мин. р-р 39 *г* C_6H_6 и 39 *г* II в 150 *мл* III. Массу перемешивают 15 мин. и выливают в смесь 50 *мл* конц. HCl и 1 *кг* льда. Водн. слой 2 раза экстрагируют $CHCl_3$, экстракт объединяют с органич. слоем, моют холодной водой и сушат $MgSO_4$. Отгонкой до 50°/0,4 *мм* удаляют р-рители, перегонкой остатка получают неочищ. I, выход 14,7%. После трех кристаллизаций из C_2H_5OH выделяют I, т. пл. 90—91°, выход 8,5%. Если р-цию проводят при пропускании HCl во время смешения реагентов, то выход очищ. I составляет 60,8%. При р-ции замещ. ароматич. или гетероциклич. в-в с II в присутствии $AlCl_3$ и III введение HCl не увеличивает выхода продукта р-ции. Напр., при р-ции *n*-$ClC_6H_4OCH_3$ с II без HCl выход неочищ. 2-метокси-5-хлорбензилмалононитрила 54,6%, в присутствии HCl 53,4%.

И. Шалавина

51263 П. Получение ароматических сульфониевых соединений. Х а н, Ш т р о (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Sulfoniumverbindungen. H a h n W i l l i, S t r o h R u d o l f) [Farbenfabriken Bayer Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 965490, 13.06.57. Доп. к пат. ФРГ 948332 (РЖХим, 1958, 12213)

Реакцию между *о*-дизамещ. фенолами и $SOCl_2$ (I) проводят в присутствии безводн. $FeCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ или $TiCl_4$ вместо $AlCl_3$. К р-ру 150 *г* 2,6-диэтилфенола в 400 *мл* CS_2 добавляют при 10—20° 108 *г* сублимированного $FeCl_3$ и при непрерывном перемешивании 79,5 *г* I, сохраняя т-ру смеси $\sim$ 10°. Смесь перемешивают при 20—30° до прекращения выделения HCl, темную массу обрабатывают 1 *кг* льда и небольшим кол-вом конц. HCl, отгоняют I с паром, отфильтровывают 110 *г* неочищ. *трис*-(3,5-диэтил-4-оксифенил)-сульфонийхлорида, т. разл. 253—254° (из CH_3OH). Описано также получение *трис*-(3,5-диизопропил-4-окси-

фенил)-сульфонийхлорида, т. разл. 258—260°, *трис*-(3-этил-4-окси-5-бутилфенил)-сульфонийхлорида, т. разл. 217—220°. Я. Кантор

51264 П. **Получение эфиров 4-аминосалициловой кислоты.** Гримме (Verfahren zur Herstellung von Estern der 4-Aminosalicylsäure. Grimme Walter) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 954425, 20.12.56

Хлорангидрид 4-тионилсалициловой к-ты (I) обрабатывают избытком спирта, лучше в присутствии р-рителя, напр. толуола, после разложения продукта р-ции HCl или водой получают соответствующий эфир II (II — *n*-аминосалициловая к-та). Во время р-ции необходимо поддерживать т-ру $\leqslant 20°$ во избежание конденсации I. Для этерификации могут служить алифатич. спирты (CH_3OH, C_2H_5OH *н*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH и др.), аралифатич. ($C_6H_5CH_2OH$) и циклоалифатич. спирты (циклогексанол). Могут применяться этиленхлоргидрин, этаноламин, диэтил- или диметиламиноэтанол. В смесь 18 *г* диэтиламиноэтанола и 100 *мл* безводн. толуола при размешивании и охлаждении (т-ра $\leqslant 20°$) вводят по каплям р-р 12,9 *г* I (т. пл. 78°) в 200 *мл* толуола. Кристаллы отфильтровывают, в фильтрат пропускают HCl, причем выделяется SO_2 и выпадает хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира II, т. пл. 153—154° (из абс. сп. или 90%-ного *изо*-C_3H_7OH). Аналогично из I и диметиламиноэтанола получают хлоргидрат β-диметиламиноэтилового эфира II, иглы с т. пл. 218° (разл.) (из 80%-ного *изо*-C_3H_7OH). 21,7 *г* тонкоизмельченного I при размешивании и охлаждении (т-ра $\leqslant 20°$) вносят в 30 *мл* *н*-C_4H_9OH, затем при хорошем охлаждении по каплям прибавляют 8 *г* безводн. пиридина. Через некоторое время р-р фильтруют. От спирт. р-ра *н*-бутилового эфира *n*-(тиониламино)-салициловой к-ты в вакууме отгоняют избыток *н*-C_4H_9OH, остаток разлагают водой при 60°. Выделяется SO_2. Неочищ. эфир отделяют от воды и перекристаллизовывают из разб. спирта. Получают чистый *н*-бутиловый эфир II, т. пл. 93—94°. Л. Антик

51265 П. **Получение фторированных фосфатов и их смесей.** Конли (Method of making fluorinated phosphate esters and resulting new compositions. Conly James C.) [Douglas Aicraft Co. Inc.]. Пат. США 2754316, 10.07.56

Моноарилди-(фторалкил)- и диарилмоно-(фторалкил)-фосфаты общей ф-лы (RO)(R'O)(R''O)P=O, где R — арил с 6—10 атомами C, R' — фторированный алкил с 2—10 атомами C, или фторированный алкоксиалкил с 3—10 атомами C, содержащие CF_2- или CF_3-группу, т. е. имеющие атом C с $\geqslant 2$ атомами F, связанный с атомом O фосфатного остатка, и кроме того, только с H и C, а R'' = R или R', получают р-цией $POCl_3$ с 1 молем ароматич. и 2 молями фторированного алифатич. спирта, или с 2 молями ароматич. и 1 молем фторированного алифатич. спирта, соответственно, при т-ре $\leqslant 10°$, предпочтительно при т-ре от —5 до 5°. К р-ру 200 *г* 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола (I) и 288 *г* фенола в 1000 *мл* 12%-ного NaOH при перемешивании добавляют 1 моль $POCl_3$. Реагенты предварительно охлаждают до 5°, а прибавление ведут так, чтобы т-ра не превышала 8°. Затем перемешивают 1 час при 5°, доводят т-ру до $\sim 20°$, масло отделяют, водн. слой извлекают эфиром. Органич. вытяжки объединяют, промывают 2%-ным NaOH и водой и сушат в вакууме. После отгонки получают: $\sim$ 10% три-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилфосфата (II), т. кип. 65—70°/0,5 *мм*; $\sim$ 20% ди-2,2,3,3,4,4-гептафторбутилфенилфосфата (III), т. кип. 93—96°/1 *мм*; $\sim$ 60% 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилдифенилфосфата (IV), т. кип. 127—130°/1 *мм* и $\sim$ 10% трифенилфосфата (V). Аналогично из 1 моля $POCl_3$, 2 молей I и 1 моля фенола получают: $\sim$ 20% II, $\sim$60% III, $\sim$10% IV и $\sim$ 10% V. Аналогично из I и крезола получают 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилдикрезилфосфат, т. кип. 132—136°/1 *мм*. Могут быть использованы также хлорфенол и ксиленол. Применяемые фторированные спирты имеют общую ф-лу $C_nF_{2n+1-m}H_mCF_2$—CRR'OH, где $m \leqslant 2n+1$, $n = 0—4$, R и R' — H или алкил, напр. $CF_3(CF_2)_nCH_2OH$ (n = = 0—6), $CF_3CH(OH)(CH_2)_nCH_3$ (n = 1—7), $CF_3(CF_2)_n$-$CHOH(CH_2)_mCH_3$ (n = 1—7, m = 1—7), $CF_3C[(CH_2)_n$-$CH_3]_2OH$ (n = 0—3), $CH_3(CH_2)_mOCH_2(CF_2)_nCH_2OH$ (m = = 1—5, n = 2—4). Смешанные фосфаты представляют собой почти бесцветные жидкости с приятным запахом, применяющиеся как пластификаторы для фторсодержащих полимеров, негорючие гидравлич. жидкости, стабильные теплоносители, а также в ряде других случаев, где может быть использована их низкая вязкость при низких т-рах, высокая термостойкость и негорючесть. Б. Дяткин

51266 П. **Комплексные соли бортетраарилов** (Procédé de préparation de sels complexes du bore-tétraaryle et produits et applications en resultant) [Heyl und Co., Chemisch-Pharmazeutische Fabrik]. Франц. пат. 1043726, 10.11.53

Указанные соли, в частности тетрафенилборнатрий (I), получают, действуя BF_3 на эфирный р-р фенилмагнийгалогенида и взаимодействием продукта р-ции с NaCl или р-цией BF_3 с C_6H_5Na. К кипящему эфирному р-ру C_6H_5MgBr прибавляют по каплям эфирный р-р BF_3 (следует избегать избытка BF_3). При добавлении NaCl выпадает I, который очищают и высушивают при 100°, получая белый порошок. Ион Na в I легко замещается на K, NH_4, Rb, Cs, поэтому I можно применять для колич. определения этих катионов. О. Магидсон

51267 П. **Получение 2-оксинафталин-3-сульфокислоты.** Девлотт, Леблан, Фора, Дельпюх (Procédé de préparation de l'acide hydroxy-2 naphtalène sulfonique-3. Develotte Jean, Leblanc Jacques, Forat Jean-Pierre, Delpuech Pierre) [Cie Française des Matieres Colorantes]. Франц. пат. 1127128, 10.12.56

2-оксинафталин-3-сульфокислоту (I) получают, выделяя кристаллизацией I или ее соли из смеси продуктов, образовавшихся при сульфировании β-нафтола (II) или его производных. 1000 ч. сухой Na-соли 2-оксинафталин-1-сульфокислоты, содержащей $\sim$ 30% NaCl, нагревают 1 час при 210—240°, затем кипятят 1 час с 5000 ч. воды. При 80° отфильтровывают II и охлаждают; выпавшую I кристаллизуют из 80%-ного спирта. Упарив маточный р-р, получают дополнительное кол-во I в смеси с 2-оксинафталин-6-сульфокислотой (III). 8-сульфокислота и дисульфокислоты остаются в первом маточном р-ре. I характеризуют в виде солей с анилином, т. пл. 242°, и 1-амино-2,4-диметилбензолом (IV), т. пл. 252°. Сплавлением Na-соли I с KOH при 280—300° получают 2,3-диоксинафталин, т. пл. 262° (из воды). 100 ч. смеси эквимолекулярных кол-в II и $NaHSO_4$ быстро нагревают до 280°. Смесь охлаждают, растворяют при 100° в миним. кол-ве воды и нейтрализуют Na_2CO_3 до слабощел. р-ции. После охлаждения выпадают кристаллы III. Упариванием маточного р-ра выделяют еще немного III. Затем к маточному р-ру прибавляют IV и подкисляют HCl (по конго). Выпадает чистая соль I с IV. 500 ч. сухой соли 2-оксинафталин-1-сульфокислоты с IV нагревают 2 часа при 210—230°. Реакционную смесь растворяют в 1200 ч. воды при 100°, прибавляют Na_2CO_3 до слабой щел. р-ции, отгоняют с паром II и IV, охлаждают до 30—35°, фильтруют, маточный р-р охлаждают до 5—10°, выпавшую Na-соль I перекристаллизовывают из воды или осаждают из подкисленного р-ра прибавлением IV. 144 ч. II и 200 ч. 98%-ной H_2SO_4 перемешивают

50—60 час. при т-ре $\sim 20°$, выливают на лед, отфильтровывают II, нейтрализуют при нагревании $CaCO_3$, фильтруют. Маточный р-р упаривают, подкисляют HCl и экстрагируют кипящим 80%-ным спиртом. Выпавшую при охлаждении Na-соль I перекристаллизовывают из спирта. Сухой сернокислый эфир β-нафтола, чистый или содержащий минер. соли, напр. NaCl, быстро нагревают до 230—250°, через несколько минут охлаждают, растворяют в воде, нейтрализуют Na_2CO_3, отфильтровывают II, р-р концентрируют, выпавшую Na-соль I перекристаллизовывают из 80%-ного спирта.
В. Красева

51268 П. N=γ-аминопропиламины, ацилированные смоляными кислотами. Рек, Росс (N-resinoyl-N-γ-aminopropylamines. Reck Richard A., Ross William W.) [Armour and Co.]. Пат. США 2727026, 13.12.55

80 *г* N-(β-цианоэтил)-амина, содержащего остаток смоляной к-ты (получен из таллового масла) и 8 *г* 50%-ного скелетного Ni, нагревают в качающемся автоклаве 4,5 часа при 150—160° и давлении H_2 35 *ат*. Получают диамин, выход 75%. Давление можно изменять в пределах 14—140 *ат* при 140—190°. N-(β-цианоэтил)-абиетиламин может быть аналогично восстановлен над скелетным Ni или $(HCO_2)_2Ni$. Полученные соединения пригодны как в-ва, связующие асфальт, и как полупродукты для органич. синтезов. Л. Антик

51269 П. Получение алкиловых эфиров изодегидрацетовой кислоты. Янг, Аткинс (Preparation of alkyl isodehydroacetates from alkyl acetoacetates using sulfur trioxide dissolved in sulfuric acid as condensing agent. Young Walt S. de, Atkins Norman M.) [Eastman Kodak Co]. Пат. США 2739156, 20.03.56

Указанные эфиры получают конденсацией алкиловых эфиров I (I — ацетоуксусная к-та), содержащих алкил с 1—6 атомами С, напр., CH_3 или C_2H_5, при т-ре от —20 до 30° в присутствии 5—50%-ного р-ра SO_3 в H_2SO_4 в качестве конденсирующего средства. Конденсацию можно проводить постепенным прибавлением алкилового эфира I при т-ре $\leqslant 15°$ к 22—42%-ному р-ру SO_3 в H_2SO_4, а затем выдержкой в течение $\geqslant$ 12 час. при т-ре $< 30°$ или медленным прибавлением 22—42%-ного (32%-ного) р-ра SO_3 в H_2SO_4 (в кол-ве 30—80% от веса взятого эфира I) при т-ре $\leqslant 10°$, а затем выдержкой в течение 12—24 час. при т-ре $\leqslant 20°$. Непрореагировавший эфир I регенерируют по окончании р-ции. Эфиры изодегидрацетовой к-ты получают с высокими выходами. К 780 *г* этилового эфира I при т-ре от —5 до 0° при размешивании в отсутствие влаги 2,5 часа приливают по каплям смесь 220,5 *г* 65%-ного олеума и 220,5 *г* 97%-ной H_2SO_4, перемешивание прекращают, смесь оставляют на 18 час. при т-ре от —5 до 0°, выливают при $< 10°$ в 3 *л* воды, размешивают 20 мин. и извлекают C_6H_6. Экстракт промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$; перегонкой выделяют 331,8 *г* этилового эфира I, т. кип. 65—70°/12 *мм*, и 285,7 *г* (84,7%) этилового эфира изодегидрацетовой к-ты (II), т. кип. 150—176°/12 *мм*; непрореагировавший этиловый эфир I подвергают последующим конденсациям в тех же условиях. При использовании 5%-ного р-ра SO_3 выход II 74%; 50%-ного р-ра SO_3 выход II 71,5%. Приведены еще 3 аналогичных примера. В. Уфимцев

51270 П. Выделение 3-пиколина, 4-пиколина и 2,6-лутидина из их смесей. Ямамото Акимаса, Аракава Кюити, Йосимура Кодзи, Хигути Хисаси [Нихон кокан кабусики кайся]. Японск. пат. 1517, 3.03.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 11, 8809d (англ.)]

Смесь, содержащую 28% $3\text{-}CH_3C_5H_4N$, 37,5% $4\text{-}CH_3C_5H_4N$ и 34,5% $2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3N$ экстрагируют, применяя противоток C_6H_6 и 2 н. HCl, в серии экстракторов. Бензольные экстракты из каждой серии аппаратов концентрируют и получают следующие результаты [указаны % $3\text{-}CH_3C_5H_4N$, $4\text{-}CH_3C_5H_4N$ и $2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3N$) 2, 25, 73; 5, 35, 60; 65, 27, 8; 83, 15, 2]. Приведена схема экстракционной установки. Б. Ф.

51271 П. Получение дивинилдиоксанов-1,4. Фридерих (Verfahren zur Herstellung von Divinyldioxanen-(1,4). Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 961353, 4.04.57

Диолы общей ф-лы RCH(OH)CH=CHC(OH)R′ (I) или RCH(OH)CH(OH)CH=CHR′ (II), где R и R′ — алкил, аралкил, циклоалкил или арил (напр., *цис-* и *транс*-изомеры бутен-2-диола-1,4 и бутен-3-диола-1,2 (III), а также гексендиолы (R = R′—CH_3), нагревают при 90—100°, возможно в присутствии воды или других разбавителей, с 1—10% $CuCl_2$. Вначале I перегруппировывается в II, затем последний с отщеплением воды образует дивинилдиоксан-1,4 (IV). Реакционная смесь легко разделяется, так как IV кипит ниже, чем I и II. Процесс можно вести непрерывно. 300 ч. III и 15 ч. $CuCl_2$ кипятят 4 часа. Отгоняют воду, затем в вакууме отгоняют 148 ч. IV. Выход 62%, т. кип. 77°/15 *мм*. Аналогично, из бутен-2-диола-1,4 получают IV, выход 52%. Из смеси 300 ч. III, 50 ч. воды и 15 ч. $CuCl_2$ получают IV, выход 65%. IV служит промежуточным продуктом для пластич. масс и р-рителей. Я. Данюшевский

51272 П. Получение имидазолонов. Каяку, Хидэо [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4277, 15.07.54

4,5-диалкил, (или диарил)-имидазолоны-2 образуются при нагревании 3,4-алкил, (или диарил)-5-аминоизоксазолов в присутствии мочевины (I) до 120—140°. 2,2 ч. 3,4-диметил-5-аминоизоксазола и 3,6 ч. I нагревают до 120°, при этом т-ра самопроизвольно повышается; ее регулируют охлаждением. Продукт р-ции промывают водой, получают 2 ч. 4,5-диметилимидазолона-2, т. пл. 345—346° (разл., из воды). При нагревании 1 ч. 3-фенил-4-метил-5-аминоизоксазола с 1 ч. I получают 0,7 ч. 4-фенил-5-метилимидазолона-2, т. пл. 286°. Нагреванием 1 ч. 3-метил-4-бензил-5-аминоизоксазола с 1 ч. I получают 0,7 ч. 4-метил-5-бензилимидазолона-2, т. пл. 270°. Из 41,5 ч. C_2H_5CN, 44 ч. этилацетата, 11,5 ч. Na и 100 ч. C_6H_6 получают 10 ч. α,α-ацетопропилацетонитрила. К 10 ч. неочищ. нитрила прибавляют 60 ч. $NH_2OH \cdot HCl$, 7 ч. CH_3COONa и 20 ч. разб. спирта, кипятят 30 мин., охлаждают, добавляют воду и отделяют масло, получают 5,1 ч. 3-метил-4-пропил-5-аминоизоксазола, т. пл. 77—78° (из бзл.). При нагревании 0,5 ч. этого аминоизоксазола с 0,5 ч. I до 140° получают 0,42 ч. 4-метил-5-пропилимидазолона-2, т. пл. 263—264°. Из 12,5 ч. *н*-валеронитрила и 4,6 ч. Na получают 4 ч. β,β-*н*-бутилимино-α-*н*-пропилпропионитрила; к 4 ч. неочищ. нитрила добавляют 1,7 ч. $NH_2OH \cdot HCl$ и 20 ч. разб. спирта, нагревают и выделяют 2,4 ч. 3-*н*-бутил-4-*н*-пропил-5-аминоизоксазола, т. пл. 75°. Нагревают 0,5 ч. последнего с 0,5 ч. I до 210°, получают 0,45 ч. 4-*н*-бутил-5-*н*-пропилимидазолона-2, т. пл. 186—187° (из разб. CH_3OH). В. Каратаев

51273 П. N′-Гетероциклические производные N,N-диметил-(*н*-октил)-этилендиамина. Рейнхард, Кинг (N,N-dimethyl-N′-(N-octyl)-N′-heterocyclic ethylenediamines. Reinhard John F., King John A.) [Warner-Hudnut, Inc.]. Пат. США 2727893, 20.12.55

Предложено получение соединений общей ф-лы $н\text{-}C_8H_{17}NRCH_2CH_2N(CH_3)_2$, где R — 2-пиримидил, 2-пиразинил или их алкилзамещенные аналоги. 170 *г* N,N-диметил-N′-(2-пиримидил)-этилендиамина, 44,2 *г* 95%-ного $NaNH_2$ и 500 *мл* безводн. $C_6H_5CH_3$ кипятят 2 часа, добавляют в течение 1 часа 205 *г* $н\text{-}C_8H_{17}Br$ в 200 *мл* безводн. $C_6H_5CH_3$, кипятят 20 час., охлаждают, фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме и остаток фракционируют. Получают 74 *г* N,N-диметил-N′-

(*н*-октил)-N′-(2-пиримидил)-этилендиамина (I), т. кип. 120—143°/0,3 *мм*. 74 *г* I в 150 *мл* абс. эфира обрабатывают р-ром 0,31 моля сухого HCl-газа в 100 *мл* C_2H_5OH, разбавляют 3-кратным кол-вом абс. эфира, оставляют на 16 час. при 5°, фильтруют и кристаллизуют продукт р-ции из ацетона. Получают 37 *г* хлоргидрата I, т. пл. 134,5—135°. Аналогично получают N,N-диметил-N′-(*н*-октил)-этилендиамин, т. кип. 77—80°/0,6 *мм*, $n^{26}D$ 1,4392 и N,N-диметил-N′-(*н*-октил)-N′-(2-пиразинил)-этилендиамин, т. кип. 118—142°/0,1 *мм*, $n^{26}D$ 1,5040; хлоргидрат, т. пл. 103,5—105°. Б. Дяткин

51274 П. **Очистка кристаллов гуанина. Гото** [Тоба пару кабусики кайся]. Японск. пат. 4340, 24.06.55

Для очистки гуанина (I) взмучивают неочищ. I в воде, содержащей 0,1—5% поверхностноактивного в-ва, прибавляют растворенный в минер. масле, эфире, ацетоне или другом органич. р-рителе пленкообразующий материал, напр. ацетилцеллюлозу или нитроцеллюлозу, и центрифугируют смесь. Белковое в-во с водой опускается в нижний слой, а на поверхность всплывают кристаллы чистого I в среде масла или органич. р-рителя. Смешивают 1 *кг* неочищ. I с 3 *л* воды, содержащей 0,1% NH_4-соли алакрилсульфоновой к-ты, добавляют 500 *г* 5%-ного р-ра ацетилцеллюлозы и перемешивают 20 мин.; при этом I переходит в верхний слой, а примеси вместе с водой образуют нижний слой; белковое в-во центрифугированием полностью отделяют от чистых кристаллов I. В. Каратаев

51275 П. **Получение циануровой кислоты. Марцлуфф, Сатерленд** (Cyanuric acid preparation. Marzluff William F., Sutherland Leslie H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2768167, 23.10.56

Циануровую к-ту (I) получают нагреванием в автоклаве при т-ре ≥ 175°, лучше 200°, аминозамещ. триазина (меламин, аммелин (II), аммелид (III), комплекс II с III, гуанамины или их смеси) с водн. р-ром сильной минер. к-ты (напр., H_2SO_4), которую берут в кол-ве ≥0,5 моля на каждую NH_2-группу аминозамещ. триазина, лучше на ~5% больше эквивалентного кол-ва; конц-ия H_2SO_4 5—20% и более, лучше 20%. Время р-ции ~ 1 час при относительно низких т-рах и 2—3 мин. при оптимальной т-ре; большие загрузки реагентов требуют более длительного нагревания. По охлаждении отфильтровывают кристаллич. I. Трубку Кариуса с 0,0128 моля меламина и 0,0507 моля 16%-ной H_2SO_4 нагревают 1 час при 200°. Получают I, выход 98,1%. В аналогичных условиях получают I из II (выход ~100%) и из III (выход 92,6%). Нагреванием при 200° смеси 5% II и 95% III с 10—20%-ной H_2SO_4 (мол. отношение H_2SO_4 к смеси II и III 0,52—2 : 1) в течение 10—47 мин. получают I, выход 91,2—100%. И. Шалавина

51276 П. **Получение 2-меркапто-1,3,4-тиодиазолов, замещенных исключительно в положении 5. Кёниг, Оффе** (Verfahren zur Herstellung von ausschliesslich in 5-Stellung substituierten 2-Mercapto-1,3,4-thiodiazolen. König Hans-Bodo, Offe Hans Albert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 965488, 13.06.57

Доп. к пат. 950639 (РЖХим, 1958, 15470). Гидразид тиокарбоновой к-ты вводят в р-цию с CS_2 в инертном р-рителе, напр. CH_3OH, при повышенной т-ре и в присутствии соединения с основными свойствами (карбонат щел. металла). Смесь 15,3 вес. ч. гидразида тиоизоникотиновой к-ты, 10 вес. ч. CS_2, 14 вес. ч. безводн. K_2CO_3 и 100 объемн. ч. CH_3OH оставляют на 3 часа при т-ре ~20°, добавляют 2 объемн. ч. CS_2 и кипятят 1 час. После охлаждения льдом отсасывают выпавшую K-соль, к маточному р-ру добавляют эфир, дополнительно высаживают K-соль, разбавляют водой, добавляют разб. HCl; выпадает 2-меркапто-5-(γ-пиридил)-1,3,4-тиодиазол. После отсасывания, высушивания и перекристаллизации из 75%-ного водн. диметилформамида выход ~80%, т. пл. 278—282° (разл.). Аналогично из гидразида бензойной к-ты и CS_2 получают 2-меркапто-5-фенил-1-тио-3,4-диазол, выход 95%, т. пл. 209° (испр.). В-во можно очистить осаждением его из щел. р-ра (добавлением к-ты) или кристаллизацией из кипящих спирта или ацетона. Замещ. в 5 положении 2-меркапто-1,3,4-тиодиазолы можно применять для синтеза лекарственных в-в. Г. Никишин

См. также: Бутадиен, синтез 50207. Перфторалкильные соединения 50435. Перфторпропилен, димеризация 50204. Кислородсодержащие производные алифатич. углеводородов, отделение 51632, 51633. Малеиновый ангидрид, синтез 50239. Винилацетат, анализ 50052. Нитроалканы, св-ва 50240. Двутретичные диамины, получение 51310. Этаноламины, применение 51531. Кремнийорганич. соединения 50450. Фосфорорганич. соединения 51380, 51381. Ароматич. углеводороды, алкилирование 51598. Окисление 50265. Анизол и фенетол, алкилирование 50270, терефталевая к-та, получение 50205. 4-ациламино-2-алкоксибензойные к-ты, получение 51318. Нафталин, пиролиз 50315. Никотиновая к-та, получение 51288, 51320. Производные хинолина, получение 51330.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

51277. **Красные органические пигменты. I. Скорость разложения диазосоединений бензольного и нафталинового ряда. II (I). III (2). Физико-химические свойства различных азокрасителей. Мори** (Mori Masutosi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 4, 269—275 (японск.)

I. Скорость разложения измеряли при 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60° по способу, предложенному Ямамото (С. А. 24, 2033) для водн. р-ров (0,08 н.) солянокислых диазонийпроизводных анилина, *п*-нитроанилина, *п*-нитро-*о*-толуидина, *м*-нитро-*п*-толуидина, 2-сульфо-4-нитроанилина, *п*-толуидин-*м*-сульфокислоты, *о*-аминобензойной кислоты, 5-амино-2-хлор-4-сульфотолуола, 1-нафтиламина и 2-амино-1-нафталинсульфокислоты. Приведены таблицы значений констант разложения (k) при каждой т-ре, температурных коэф. k и энергии активации разложения.

II. Для 150 азокрасителей приведены величины спектральных коэф. отражения, определенные фотометром Пульфриха.

III. Представлены в таблицах качеств. данные об устойчивости 150 азокрасителей к действию света, тепла, к-т, щелочей, CS_2, бензола, ацетона, спирта и др. Э. Тукачинская

51278. **Индофенолы для сернистых красителей. VIII. Поведение *п*-нитрозофенола в серной кислоте. Манабэ, Судзава, Хияма. IX. Кинетика реакции конденсации *п*-нитрозофенола и *о*-толуидина в серной кислоте. X. Кинетика реакции конденсации *п*-нитрозофенола и диметиланилина или дифениламина в серной кислоте. Манабэ, Мориваки, Хияма** (Manabe Osamu, Suzawa Toshiro, Hiyama Hachiro, Moriwaki Shisaku), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 4, 326—328; № 7, 520—525 (японск.)

VIII. Спектр поглощения *п*-нитрозофенола (I) в 75%-ной H_2SO_4 (на спектрофотометре Бекмана) имеет

сильный максимум при 388 $m\mu$ и слабый — 302 $m\mu$. Из депрессии т-р плавления системы I — H_2SO_4 вычислен коэф. диссоциации Вант-Гоффа, равный 2. Исходя

из этих данных, предложена схема диссоциации: $HO - C_6H_4NO + H_2SO_4 \rightleftharpoons (II) + HSO_4^-$.

IX. Изучение кинетики р-ции I с *о*-толуидином (III) показало, что эта р-ция 2-го порядка. Константа скорости резко уменьшается с уменьшением конц-ии H_2SO_4, что говорит о взаимодействии свободного основания III с сопряженной к-той II. Энергии активации 14 и 13 *ккал/моль* в 82 и 75,2%-ных H_2SO_4 соответственно.

X. Исследованы константы скорости р-ции I с диметиланилином (IV) или с дифениламином (V); обе р-ции 2-го порядка. Влияние конц-ии H_2SO_4 и механизм р-ции аналогичны указанным выше для I и III. В H_2SO_4 той же конц-ии константы скорости: V > > III > IV (1214 : 3,838: 0,4619 при 5°). Вычисленные энергии активации: 16,3 *ккал/моль* для р-ции I с IV в 67,4%-ной H_2SO_4 и 12 *ккал/моль* для I с V в 75,1%-ной H_2SO_4. З. Нудельман

51279. Красители для синтетических волокон. I. Синие сернистые красители, содержащие 2-оксиэтильную группу. Куроки, Катаяма, Кониси (Kuroki Nobuhiko, Katayama Akira, Konishi Kenzō), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 4, 291—293 (японск.)

Некоторые производные (2-оксиэтил)-индофенола получены р-цией соответствующего аллиламина с *п*-нитрозофенолом в конц. H_2SO_4 при 0°—5° в течение 3 час. Окислительной конденсацией *п*-амино-N,N-диалкиланилина с 1-нафтолом в присутствии $K_2Cr_2O_7$ и CH_3COOH получены (оксиэтил)-метилпроизводные индофенола. Э. Тукачинская

51280. Фталоцианиновые пигменты и их сульфопроизводные. Руснак, Мартон, Шелле, Сёке (Ftalocianin pigmentek és szulfonált származékaik. Rusznák István, Márton Endre, Sellő István, Szöke Gizella), Magyar textiltechn., 1956, № 9, 325—327 (венг.)

Исследованы процессы получения AlCl-фталоцианина (I) и сульфированного Co-фталоцианина. Смесь 54 *г* фталевого ангидрида, 62,5 *г* мочевины, 1,25 *г* NH_4-молибдата, 27 *г* Na_3PO_4 и 250 *г* $C_6H_3Cl_3$ осторожно нагревают до расплавления и постепенно прибавляют смесь 15 *г* $AlCl_3$ и 25 *г* $C_6H_3Cl_3$, поддерживая массу в гомог. состоянии, затем нагревают до 200—205° и размешивают 6 час. при 200—205° с изменением окраски массы из зеленой в зеленовато-синюю. Прибавляют 27 *г* мочевины и 50 *г* $C_6H_3Cl_3$, перемешивают еще 5 час., водяным паром отгоняют $C_6H_3Cl_3$, остаток размешивают в горячей воде и отфильтровывают I. Из растертого неочищ. I извлекают спиртом примеси, остаток последовательно промывают горячей водой, 2 н. HCl, горячей водой, 2 н. NaOH и горячей водой и сушат. Сухой пигмент понемногу вносят в 1400 *г* холодной конц. H_2SO_4 и размешивают 10 час., затем выливают в воду, размешивают 4—5 час., фильтруют, осадок вновь суспендируют в 2,5 *л* воды, прибавляют 140 *г* конц. NH_4OH, размешивают 1 час, отфильтровывают и промывают очищ. I. 20 *г* Co-фталоцианина (II) в течение 1—1,5 часа при размешивании вносят в 200 *г* 33%-ного олеума и сульфируют 12 час. при 40—50°, по окончании р-ции выливают в 400 *г* смеси льда с водой, через 4—5 час. отфильтровывают и промывают водой сульфированный II. В. Уфимцев

51281. Характеристика пигмента, содержащегося в красном тамаринде (*Tamarindus indica*, Linn.). Льюис, Джохар (Characterization of the pigment in red tamarind (*Tamarindus indica*, Linn.), Lewis Y. S., Johar D. S.), Current Sci., 1956, 25, № 10, 325—326 (англ.)

При исследовании пигмента, содержащегося в красном тамаринде (*Tamarindus indica*, Linn.), путем хроматографии найдено, что пигмент является антоцианином, возможно идентичным с хризангемином. Пигмент извлекают из сока этого растения бутиловым спиртом, осаждают эфиром и хроматографируют с применением смеси бутилового спирта, CH_3COOH и воды в качестве р-рителя параллельно с цианином (для сравнения); найдены величины R_f для пигмента 0,32, для цианина 0,17. Аглюконы пигмента и цианина получают гидролизом 5 н. HCl; хроматографией их на бумаге с применением «р-рителя Forestal» (смеси воды, CH_3COOH и конц. HCl) найдены величины R_f для обоих соединений 0,50. Во всплывающей после гидролиза жидкости хроматографией обнаружено присутствие глюкозы. Прибавление соды к красному р-ру пигмента изменяет его окраску в синий цвет, аналогично изменению окраски экстракта темно-красной гвоздики, содержащему хризантемин. Мякоть зеленых ягод тамаринда при кипячении с разб. HCl окрашивается в красный цвет, что указывает на содержание лейкоантоцианина, обладающего глюкозидной природой. В. Уфимцев

51282 П. Способ получения растворимых в воде протравных азофталоцианиновых красителей. Брентано, Гросман, Мюллер (Vefrahren zur Herstellung von wasserlöslichen und beizenziehenden Azophthalocyaninfarbstoffen. Brentano Willy, Grossmann Hans, Müller Max) [Durand & Huguenin A.-G.]. Пат. ФРГ 945944, 19.07.56

Растворимые в воде протравные азофталоцианиновые красители получают р-цией 1 моля фталоцианинсульфохлорида общей ф-лы $R(SO_2Cl)_n(SO_3H)_{4-n}$ (R — замещ. или незамещ. металлсодержащий фталоцианин, содержащий сульфохлоридные или сульфогруппы в положениях 3 и 4; *n* — целое число от 1 до 4) с ≥ 1 молем (лучше с 2—4 молями аминоазокрасителя общей ф-лы (I) (X — H, галоид, CH_3, OH, NO_2 или SO_3H; Y—H, галоид, алкил, алкоксил, NO_2, SO_3H или COOH; Z—H, галоид или алкоксил) в водн. среде в присутствии средств, нейтрализующих минер. к-ту. Полученные азофталоцианиновые красители пригодны для крашения и печати растительных, животных и синтетич. волокон, а также для окраски Al, защищенного пленкой окислов. При обработке окрасок Cu- и Cr-отдающими реагентами получают зеленые до оливковых цвета, обладающие хорошими прочностями к свету и стирке. 96,9 ч. технич. Cu-фталоцианин-3,3′,3″,3‴-тетрасульфохлорида (II; свежеприготовленного р-цией Cu-фталоцианина с $ClSO_3H$ и выливанием на лед) в форме пасты смешивают с 300 ч. измельченного льда, быстро прибавляют р-р 27,9 ч. Na-соли 3-амино-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (III; полученной сочетанием диазотированного *м*-нитроанилина с салициловой к-той и последующим восстановлением нитрогруппы Na_2S) и 30 ч. $CaCO_3$ в 300 ч. воды, при 15—20° хорошо размешивают 24 часа, подкисляют разб. HCl до кислой р-ции на конго, отделяют осадок красителя и очищают его переводом в Na-соль; краситель окрашивает предварительно хромированные

хлопковые волокна в интенсивный зеленый цвет с очень хорошей светопрочностью и хорошими прочностями к мокрым обработкам. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указаны основные исходные в-ва и цвет окраски при печати с хромовой протравой по хлопковым волокнам): 96,9 ч. (0,1 моля) II и 83,7 ч. (0,3 моля) Na-соли 4-амино-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**IV**), зеленый; 48,5 ч. (0,05 моля) II и 38,1 ч. (0,1 моля) Na-соли 3-амино-4′-оксиазобензол-6-сульфо-5′-карбоновой к-ты (V), зеленый; 48,5 ч. (0,05 моля) **II** и 76,2 ч. (0,2 моля) 4-амино-4′-оксиазобензол-6-сульфо-5′-карбоновой к-ты (VI) [в присутствии 25 ч. пиридина или 25 ч. HCON·$(CH_3)_2$ или 50 ч. триэтаноламина], желтовато-зеленый; в дальнейших примерах применяют 1 моль **II**: 1 моль 3-амино-2′-метил-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (VII), синевато-зеленый; 3 моля **VII**, зеленый; 1 моль 3-амино-4′-оксиазобензол-4-сульфо-5′-карбоновой к-ты (VIII), зеленый; 2 моля **VIII**, зеленый; 3 моля VIII, желтовато-зеленый; 1 моль 3-амино-3′-метил-4′-оксиазобензол-4-сульфо-5′-карбоновой к-ты (IX), синевато-зеленый; 3 моля **IX**, зеленый; 2 моля 3-амино-4-метил-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (X), травяной зеленый; 2 моля 3-амино-6-метил-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XI**), синевато-зеленый; 1 моль 3-амино-6-метокси-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (XII), зеленый; 2 моля **XII**, зеленый; 3 моля XII, зеленый; 1 моль 4-амино-3′-метил-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XIII**), зеленый; 3 моля XIII, травяной зеленый; 1 моль 4-амино-4′-оксиазобензол-5-сульфо-5′-карбоновой к-ты (**XIV**), зеленый; 2 моля XIV, желтовато-зеленый; 3 моля **XIV**, желто-зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (XV), желто-зеленый; 3 моля **XV**, травяной зеленый; 1 моль 4-амино-2-метокси-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XVI**), зеленый; 3 моля XVI, оливково-зеленый; 1 моль 4-амино-2,5-диэтокси-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XVII**), зеленый; 3 моля XVII, зеленый; 1 моль 4-амино-2-хлор-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XVIII**), зеленый; 3 моля XVIII, желтовато-зеленый; 1 моль 4-амино-2-нитро-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты (**XIX**), синевато-оливковый; 3 моля XIX, оливковый; 1 моль 4-амино-4′-оксиазобензол-2,5′-дикарбоновой к-ты (**XX**), бирюзовый; 3 моля XX, сине-зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-4′-оксиазобензол-3′-сульфо-5′карбоновой к-ты (XXI), зеленый; 3 моля **XXI**, желто-зеленый; 1 моль 4-амино-3-метил-4′-оксиазобензол-3′-сульфо-5′-карбоновой к-ты (XXII), нефритовый зеленый; 3 моля **XXII**, желтовато-зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-5-метокси-4′-оксиазобензол-3′-сульфо-5′-карбоновой к-ты (**XXIII**), синевато-зеленый; 3 моля **XXIII**, оливково-зеленый; 2 моля 4-амино-2-бром-4′-оксиазобензол-6-сульфо-5′-карбоновой к-ты (XXIV), зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-5-метокси-4′-оксиазобензол-3′-карбоновой к-ты (XXV), синевато-зеленый; 3 моля **XXV**, оливковый. 48,5 ч. Cu-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида (XXVI) (полученного обработкой $ClSO_3H$ Cu-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфокислоты) смешивают с 250 ч. измельченного льда, быстро прибавляют р-р 55,8 ч. III и 35 ч. Na-ацетата в 300 ч. воды, при 20—25° размешивают ~ 60 час., подкислением выделяют к-ту красителя, растворяют ее с содой в горячей воде и высаливанием выделяют Na-соль красителя, окрашивающую при печати по хромовой протраве в интенсивный зеленый цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указаны основные исходные в-ва и цвет окраски при печати с хромовой протравой по хлопковым волокнам): 97 ч. (0,1 моля) **XXVI** и 83,7 ч. (0,3 моля) III, зеленый; 48,5 ч. (0,05 моля) **XXVI** и 27,9 ч. (0,1 моля) **IV**, зеленый; 48,5 ч. (0,05 моля) **XXVI** и 57,1 ч. (0,15 моля) **V**, яркий зеленый; 48,5 ч. (0,05 моля) **XXVI** и 57,1 ч. (0,15 моля) **VI**, желтовато-зеленый; в дальнейших примерах применяют 1 моль **XXVI**: 1 моль **X**, синевато-зеленый, 2 моля **X**, зеленый, 3 моля **X**, желтовато-зеленый; 4 моля **X**, желто-зеленый; 1 моль **XI**, травяной зеленый; 2 моля **XI**, желтовато-зеленый; 3 моля **XI**, желто-зеленый; 2 моля **VIII**, желто-зеленый; 2 моля **XIV**, желто-зеленый; 3 моля **XVI**, оливково-зеленый; 1 моль **XVIII**, синевато-зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-5-метокси-5′-нитро-2′-оксиазобензол-3′-карбоновой к-ты, сине-зеленый; 1 моль 4-амино-2-метил-3′-оксиазобензол-4′-карбоновой к-ты, сине-зеленый; 2 моля 4-амино-2,6-дибром-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты, сине-зеленый; 3 моля **XIX**, оливково-зеленый; 3 моля **XXIV**, зеленый; 4 моля 4-амино-2′,4′-диоксиазобензол-5′-карбоновой к-ты, оливково-зеленый. Из 45,7 ч. (0,05 моля) Cu-фталоцианинмоносульфохлорид - трисульфокислоты и 14 ч. (0,05 моля) **IV**, зеленый; из 64 ч. (0,05 моля) бромированного **XXVI** (с содержанием 9,4% Br) и 42 ч. (0,15 моля) **III**, зеленый; 45 ч. (0,05 моля) **II** и 42 ч. (0,15 моля) **V**, зеленый; 24,2 ч. (0,025 моля) **II** и 22,2 ч. (0,075 моля) Na-соли 4-амино-2′,4′-диоксиазобензол-5′-карбоновой к-ты, серо-зеленый; 96,9 ч. (0,1 моля) **II** и 27,9 ч. (0,1 моля) Na-соли **IV**, зеленый; 29 ч. (0,03 моля) Ni-фталоцианин-3,3′,3″,3‴-тетрасульфохлорида (**XXVII**) и 25,1 ч. (0,09 моля) Na-соли **III**, зеленый; в дальнейших примерах применяют 1 моль **XXVII**: 1 моль **VIII**, сине-зеленый; 3 моля **VIII**, желто-зеленый; 1 моль **XII**, зеленый; 3 моля **XII**, оливково-зеленый; 1 моль **XVIII**, сине-зеленый; 3 моля **XVIII**, зеленый. Из 96,4 ч. (0,1 моля), Ni-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида и 83,7 ч. (0,3 моля) **III**, интенсивный зеленый; 48,3 ч. (0,05 моля) Co-фталоцианин-3,3′,3″,3‴-тетрасульфохлорида (**XXVIII**) и 41,7 ч. (0,15 моля) **III**, зеленый; 48,3 ч. (0,05 моля) **XXVIII** и 32,4 ч. (0,1 моля) **XIX**, зеленый; 96,5 ч. (0,1 моля) Co-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида (**XXIX**) и 29,3 ч. (0,1 моля) Na-соли **VII**, зеленый; 48,1 ч. (0,05 моля) Fe-фталоцианин-3,3′,3″3‴-тетрасульфохлорида (**XXX**) и 57,1 ч. (0,15 моля) **V**, оливково-зеленый; 24,1 ч. (0,025 моля) **XXX** и 30,9 ч. (0,1 моля) 4-амино-3-метокси-4′-оксиазобензол-5′-карбоновой к-ты, оливково-коричневый; 96,2 ч. (0,1 моля) Fe-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида (**XXXI**) и 51,4 ч. (0,2 моля) **IV**, оливковый; 47,9 ч. (0,05 моля) Cr-фталоцианин-3,3′,3″,3‴-тетрасульфохлорида (**XXXII**) и 41,8 ч. (0,15 моля) **III**, желто-зеленый; 95,8 ч. (0,1 моля) **XXXII** и 73,6 ч. (0,2 моля) 4-амино-2-метил-5-метокси-2′-окси-5′-нитроазобензол-3′-карбоновой к-ты, оливково-зеленый; 47,9 ч. (0,05 моля) Cr-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида и 42 ч. (0,15 моля) **III**, оливково-зеленый; 93,3 ч. (0,1 моля) Al-фталоцианин-3,3′,3″,3‴-тетрасульфохлорида и 83,7 ч. (0,3 моля) **III**, зеленый; 28 ч. (0,03 моля) Al-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида и 23,7 ч. (0,03 моля) **IV**, зеленый. Указаны также аналогичные аминооксиазобензолкарбоновые к-ты, пригодные в качестве исходных продуктов для синтеза этих красителей. В. Уфимцев

51283 П. Антрахиноновые кубовые красители. **Мёргели, Зигрист, Хёльцле** (Anthraquinone vat dyestuffs. Moergeli Eduard, Siegrist Adolf Emil, Hoelzle Kurt [Ciba Ltd]. Пат. США 2741621, 10.04.56

Патентуются антрахиноновые кубовые красители общей ф-лы (I) R—NHCO—R′—Y—[—R'''_m—Y—]$_n$—R″—CONHR, где Y = O—C=N—N=C— (R — антрахинонил, связанный в α-положении через —NH— группу; R′ — фенилен или дифенилен; R″ — группа —CH==CH—, фенилен или дифенилен; R‴ — фенилен; *m* и *n* = 0 или 1). В частности, патентуются следующие

красители, у которых R′ — *n*-фенилен: **Iа**, R — антрахинонил-1, R″ — *n*-фенилен, *n* = 0; **Iб**, R — 5-бензоиламиноантрахинонил-1, R″ — *n*-фенилен, *n* = 0; **Iв**, R — 5-(*о*-фторбензоиламино)-антрахинонил-1, R″ — *n*-фенилен, *n* = 0; **Iг**, R — 5-(*о*-фторбензоиламино)-антрахинонил-1, R″ — группа —CH=CH—, *n* = 0; **Iд**, R — антрахинонил-1, R″ — *n*-фенилен, R‴*m* — прямая связь, *n* = 1. I получают конденсацией 2 молей одинаковых или различных аминоантрахинонов с 1 молем реакционного производного соответствующей дикарбоновой к-ты, содержащей по крайней мере одно оксдиазоловое кольцо. I пригодны в качестве кубовых красителей, некоторые из которых окрашивают хлопковые волокна (ХВ) в зеленовато-желтые цвета и пригодны для применения в смесях с сине-зелеными кубовыми красителями для получения ярких зеленых окрасок. Смесь 3,1 ч. 2,5-*бис*-(4′-карбоксифенил)-оксдиазола-1,3,4 (**II**), 15 ч. $SOCl_2$, 0,05 ч. пиридина и 200 ч. $C_6H_3Cl_3$ в течение 90 мин. при размешивании нагревают от 80° до кипения, отгоняют 20 ч. р-рителя, при ~100° прибавляют 4,6 ч. 1-аминоантрахинона (**III**) и кипятят 2 часа при 180—190°, по охлаждении до 120° отфильтровывают и промывают спиртом **Iа**, окрашивающий ХВ из красно-фиолетового куба в прочный зеленовато-желтый цвет. Аналогично получают кубовые красители (указаны исходные продукты, цвета окраски куба и ХВ): 2-(4′-карбоксифенил)-5-[5″-(4‴-карбоксифенил)-оксдиазол-1″,3″,4″-ил-2″]-оксдиазол-1,3,4 (**IV**), **III**, бордо, зеленовато-желтый; **II**, 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон (**V**), фиолетовый, желтый; **II**, 1-амино-5-(*о*-фторбензоиламино)-антрахинон (**VI**), синий, желтый; β-[2′-(4″-карбоксифенил)-оксдиазол-1′,3′,4′-ил-5′]-акриловая к-та (**VII**), **V**, фиолетовый, желтый; **IV**, **V**, фиолетовый, желтый; **VII**, **VI**, бордо, желтый; **IV**, **VI**, фиолетовый, желтый; **II**, 1-амино-4-бензоиламиноантрахинон (**VIII**), зеленовато-синий, красный; **II**, 1-амино-4-метоксиантрахинон, красный, оранжевый; 2,5-*бис*-(3′-карбоксифенил)-оксидиазол-1,3,4 (**IX**), **III**, бордо, желтый; **IX**, **VIII**, фиолетовый, красный; **IX**, **V**, бордо, желтый; **IX**, **VI**, бордо, желтый. 10 ч. *симм*-4,4′-дикарбэтоксидибензоилгидразида (**X**) при 20° вносят в 10 ч. $ClSO_3H$, происходит разогревание с выделением HCl, р-р нагревают 20 мин. при 50°, выливают смесь и лед. воду, недолго размешивают, отфильтровывают и промывают водой диэтиловый эфир **II**, выход > 90%, т. пл. 215° (из водн. диоксана). 3 ч. диэтилового эфира **II** кипятят 1 час с р-ром 10 ч. KOH в 50 ч. спирта, разбавляют 250 ч. воды, отфильтровывают от примесей и подкислением фильтрата минер. к-той выделяют 2,3 ч. **II**, т. пл. > 360° (из γ-валеролактона). **X**, т. пл. 197—198° (из C_6H_5Cl), получают р-цией моноэтилового эфира монохлорангидрида **XI** (**XI** — терефталевая к-та) с моноэтиловым эфиром-моногидразидом **XI** или р-цией 1 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ с 2 молями моноэтилового эфира-монохлорангидрида **XI**. К р-ру 26 ч. $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ в 384 ч. 24%-ного олеума при т-ре ⩽ 20° прибавляют 69,7 ч. изофталевой к-ты, нагревают в течение 30 мин. до 55°, размешивают 5—6 час. при 55—65°, по охлаждении выливают в воду и отфильтровывают **IX**, который очищают переосаждением из водн. р-ра соды. 10 ч. в-ва ф-лы (—CO—NH—NH—CO—C_6H_4—$COOC_2H_5$-*n*)$_2$, т. пл. 269—271° (полученного р-цией 1 моля оксалилхлорида с 2 молями моноэтилового эфира-моногидразида **XI** или р-цией 1 моля дигидразида щавелевой к-ты с 2 молями моноэтилового эфира-монохлорангидрида **XI**), при 20° вносят в 100 ч. $ClSO_3H$, нагревают 30 мин. при 50° и выливанием в лед. воду выделяют диэтиловый эфир **IV**, т. пл. 268—270°. Гидролизом этого эфира спиртовым р-ром KOH получают **IV**, т. пл. > 360°. 10 ч. в-ва ф-лы *n*-C_2H_5OOC—C_6H_4—CONH—N—CO—CH=CH—CO, т. пл. 166—167° (полученного конденсацией этилового эфира-моногидразида **XI** с малеиновым ангидридом), вносят при 20° в 100 ч. $ClSO_3H$, нагревают 30 мин. при 50°, по охлаждении выливают в смесь лед. воды и выделяют продукт перегруппировки ф-лы *n*-C_2H_5OOC—C_6H_4—C=N—N=C(CH=CH—COOH)—O, т. пл. 189° (из сп.). Гидролизом 6 ч. его с 50 ч. спирта и 15 ч. 30%-ного р-ра NaOH (кипячение 2 часа) получают **VII**. Приведен пример крашения ХВ при 40—50° красителем **Iв**.

В. Уфимцев

51284 П. Оптически отбеливающие средства. Сартори (Fluorescent whitening agents. Sartori Mario Francesco) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2737516, 6.03.56

2-[*n*-(бензазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазолы и их моносульфокислоты общей ф-лы (I) (X — O, S или NH; *n* — 0 или 1; Y — SO_3H) получают конденсацией *n*-(бензимидазолил-2)-(**II**), *n*-(бензтиазолил-2)-(**III**) или *n*-(бензоксазолил-2)-бензойной (**IV**) к-т в инертном органич. р-рителе в присутствии в-в, переводящих карбоновую к-ту в ее галоидангидрид, с 1-амино-2-нафтолом (**V**) или 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой (**VI**), после чего полученный промежуточный продукт конденсации нагревают в инертном органич. р-рителе для превращения в оксазоловое производное. Для получения I (*n* = 1) проводят конденсацию с **VI** или продукт конденсации с **V** подвергают дальнейшему сульфированию. Суспензию 2,6 ч. **II**, 2 ч. хлоргидрата **V** и 1,8 ч. $POCl_3$ в 30 ч. $C_6H_3Cl_3$ нагревают 1 час при 125° и 5 час. при 200°, по охлаждении до 20° осадок отфильтровывают и промывают петр. эфиром, после чего суспендируют в 5%-ном р-ре соды при 50°, горячим отфильтровывают и промывают водой 2-[*n*-(бензимидазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазол (**VII**), т. пл. 292°, $\lambda_{макс}$ [в диметилформамиде (**VIII**)] 364 *мμ*. Аналогично из 4,5 ч. **III**, 3 ч. хлоргидрата **V** и 2,8 ч. $POCl_3$ получают 2-[*n*-(бензтиазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазол (**IX**), т. пл. 256°, $\lambda_{макс}$ (в **VIII**) 368 *мμ*; из 2,6 ч. **IV**, 2 ч. хлоргидрата **V** и 1,7 ч. $POCl_3$ получают 2-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазол (**X**), т. пл. 320—325°. 5 ч. **VII** растворяют в 50 ч. 100%-ной H_2SO_4 и размешивают при 20° до полного растворения пробы в разб. р-ре соды, выливают в 500 ч. льда с водой, отфильтровывают и промывают водой, пасту осадка суспендируют в воде, растворяют с прибавлением соды до щел. р-ции и высаливают NaCl, осадок отфильтровывают и промывают 10%-ным р-ром NaCl, получают Na-соль 2-[*n*-(бензимидазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазолсульфокислоты, $\lambda_{макс}$ (в **VIII**) 365 *мμ*, водн. р-ры ее обладают сильной синей флуоресценцией. Аналогично сульфированием **IX** получают его моносульфокислоту, $\lambda_{макс}$ 370 *мμ*, а сульфированием **X** — моносульфокислоту **X**, $\lambda_{макс}$ 365 *мμ*. 2,6 ч. **II**, 2,4 ч. **VI** и 1,7 ч. $POCl_3$ в 20 ч. пиридина нагревают 1 час при 70° и 3 часа при 110°, по охлаждении до 20° выливают в воду, сильно подкисляют HCl (к-той), отфильтровывают и промывают холодной водой и спиртом продукт конденсации; высушенную пасту продукта суспендируют в 30 ч. $C_6H_3Cl_3$ и нагревают 8 час. при 200°, по охлаждении до 20° отфильтровывают, промывают петр. эфиром, растворяют осадок в **VIII** и смешением с равным весовым кол-вом 10%-ного р-ра NaCl выделяют Na-соль 2-[*n*-бензими-

дазолил-2) -фенил]-нафт-[1,2]-оксазол-5-сульфокислоты, $\lambda_{макс}$ (в VIII) 365 *мμ*. Водн. р-ры Na-соли обладают сильной синей флуоресценцией. Аналогично из 5,3 ч. IV, 4,8 ч. VI и 3,4 ч. $POCl_3$ в пиридине получают Na-соль 2-[*п*-(бензоксазолил-2)-фенил]-нафт-[1,2]-оксазол-5-сульфокислоты. Суспензию 20 ч. монометилового эфира терефталевой к-ты и 11 ч. *о*-аминофенола в 110 ч. $C_6H_3Cl_3$ нагревают 3 часа при 80° и 16 час. при 200°, по охлаждении до 20° осадок отфильтровывают и промывают петр. эфиром; пасту осадка суспендируют в 500 ч. воды с избытком соды, кипятят 5 мин. и фильтруют горячим, подкислением CH_3COOH выделяют IV, т. пл. > 300°. I пригодны в качестве оптически отбеливающих средств для найлона и целлюлозных волокон; их водн. р-ры обладают синей флуоресценцией.

В. Уфимцев

51285 П. **Способ получения триангулен-4,8-хинондикарбоновых-6,10- и -7,11 кислот. Клар, Стюарт** (Verfahren zur Herstellung von Triangulen-4,8-chinon-6,10- und -7,11-dicarbonsäure. Clar Eric, Stewart David Gordon) [Petrochemicals Ltd]. Пат. ФРГ 947609, 23.08.56

1,3-диметил-9-(*м*-ксилил)-или 1,4-диметил-9-(*п*-ксилил)-антрон, полученные замыканием кольца в 2',4',2'',4''- и 2',5',2'',5''-тетраметилтрифенилметанкарбоновых-2 к-тах, в свою очередь полученных восстановлением ди-(*м*-ксилил)- и ди-(*п*-ксилил)-фталидов, окисляют (кипячением с избытком водн. HNO_3 с последующей обработкой щел. р-ром $KMnO_4$ или нагреванием под давлением с водн. HNO_3) в 9-фенилоксантранолтетракарбоновые-1,3,2',4' и -1,4,2',5' к-ты, которые путем восстановления в 9-фенил-9,10-дигидроантрацентетракарбоновые-1,3,2',4' и -1,4,2',5' к-ты (нагреванием с избытком Zn-пыли в спирт. щелочи) и последующим замыканием кольца (с помощью кислого агента конденсации) переводят в триангулен-4,8-хинондикарбоновые-6,10 (I) и -7,11 (II) к-ты, являющиеся промежуточными продуктами для протравных красителей. Их сульфопроизводные окрашивают шерсть при применении Na_2SO_4 в качестве протравы в красный цвет, переходящий в синий после хромирования. 100 ч. ди-(*м*-ксилил)-фталида, т. пл. 168°, восстанавливают избытком Zn-пыли в 855 ч. 20%-ного спирт. KOH, полученные 90 ч. 2',4',2'',4''-тетраметилтрифенилметанкарбоновой-2 к-ты (т. пл. 232°) нагревают до 220° в 108 ч. плава $ZnCl_2$ — NaCl (5 : 1) и получают 83 ч. 1,3-диметил-9-(*м*-ксилил)-антрона, т. пл. 165°. 76 ч. последнего и 5 ч. $C_6H_5NO_2$ кипятят 36 час. с избытком 20%-ной HNO_3 (~2 500 ч.), отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$, отфильтровывают осадок, промывают водой, растворяют в кипящем разб. водн. NaOH и обрабатывают таким кол-вом порошкообразного $KMnO_4$, чтобы перманганатная окраска р-ра сохранялась после 10-минутного кипячения. Фильтрат после отделения MnO_2 подкисляют конц. HCl и отфильтровывают 90 ч. 9-фенилоксантранолтетракарбоновой-1,3,2',4' к-ты, т. разл. 335—340°, 85 ч. этой к-ты растворяют в 15%-ном водн. NaOH и кипятят 24 часа с избытком Zn-пыли. После отделения Zn подкисляют фильтрат конц. HCl и получают 60 ч. 9-фенил-9,10-дигидроантрацентетракарбоновой-1,3,2',4' к-ты, т. разл. > 300°. 54 ч. этой к-ты растворяют в 10-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, нагревают 5 мин. до 170°, разбавлением льдом охлаждают до 150°, отфильтровывают 24 ч. красного осадка I. При охлаждении фильтрата до 0° выделяется сульфированный продукт, который промывают конц. HCl и сушат в вакууме, выход 15 ч. Приведены примеры аналогичного получения II и получения I с применением окисления 20%-ной HNO_3 в течение 10 час. под давлением при 200°.

Я. Кантор

См. также: Производ. вариамина синего 49939. Получ. метилтимолового синего 49940. Орсиновые красители 50279, 50394—50397. Синтез дисазокрасителей 50366

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

51286. **Задачи КНДР в деле развития фармацевтической промышленности. Лю Гын Ман**, Вестн. АН КНДР, Чосон квахакхон тхонбо, 1957, № 4, 20—25 (кор.)

51287. **Препараты атарактического действия. Берги** (Drugs of sedation with tranquilizing effects. Bergy Gordon A.) Amer. Profess. Pharmacist, 1956, 22, № 8, 709—710 (англ.)

Описаны препараты с указанными свойствами: пакатал или мепазин (N-метилпиперидин-(3)-метилфеназин); хлоргидрат бенактизина (хлоргидрат диэтиламиноэтилового эфира бензиловой к-ты); гидроксизин (хлоргидрат 1-*п*-хлорбензгидрил-4-[2-(2-оксиэтокси)-этил]-пиперазина). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15494.

О. Магидсон

51288. **Получение никотиновой кислоты из β-пиколина — отхода от производства фтивазида. Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н., Яценко С. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 315—318

Описаны условия окисления β-пиколина (I) $KMnO_4$ и пиролюзитом (II); выделение I из смеси с 2,6-лутидином (III) осуществляют при помощи $ZnCl_2$, образующего с I труднорастворимый комплекс. К 1,3 *кг* смеси I и III (содержание воды 22,9%, т-ра кипения высушенной смеси 138—146°) прибавляют 1,18 *л* воды, вносят за 6—8 час. при размешивании 1 *кг* 40%-ного р-ра $ZnCl_2$, фильтруют, осадок промывают 6 *л* воды и обрабатывают 520 *мл* 42%-ного р-ра NaOH; после отделения $Zn(OH)_2$ и отстаивания получают 396 *г* I. К смеси 60,5 *г* I (при содержании воды 18,4%) и 350 *мл* воды прибавляют при 70° 182 *г* $KMnO_4$ (10 равными порциями, с интервалами 20—30 мин.), фильтруют, дважды кипятят MnO_2 с 150 *мл* воды и объединенный водн. р-р подкисляют конц. HCl до pH 3—4; получают никотиновую к-ту (IV), выход 39 *г* (при использовании маточного р-ра), т. пл. 235—236°. К нагретой до 120° смеси 20,5 *г* I (с той же влажностью) и 21,6 *г* конц. H_2SO_4 прибавляют (в 15 приемов, равными частями) 68,8 *г* 80%-ного II и 87,2 *г* конц. H_2SO_4, размешивают 20 час. при 140°, прибавляют по охлаждении 100 *мл* воды, подщелачивают 42%-ным р-ром NaOH (~ 150 *мл*), фильтруют, осадок дважды кипятят с 100 *мл* воды, объединенный фильтрат нейтрализуют H_2SO_4 (до pH 7), нагревают до кипения, прибавляют р-р 25 *г* $CuSO_4$ в 50 *мл* воды, кипятят 15 мин., отделяют осадок Cu-соли IV, кипятят его с водой (100 *мл* × 3), смешивают с 60 *мл* воды, нагревают до кипения, прибавляют 42%-ный р-р NaOH до щел. р-ции на фенолфталеин, кипятят 15 мин. с 1 *г* угля, фильтруют, осадок промывают 60 *мл* горячей воды и объединенный фильтрат подкисляют HCl (к-той) до pH 3—4; получают IV, выход 13,2 *г* (при использовании маточного р-ра).

А. Травин

51289. **Глюкозиды корней *Bryonia dioeca*. Тунман, Вольф** (Über die Glykoside der Wurzeln von Bryonia dioeca. Tunmann Paul, Wolf Günter), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 9-10, 459—469 (нем.)

Свежие измельченные корни *Bryonia dioeca* обработаны для инактивирования ферментов $(NH_4)_2SO_4$ и H_2S, отжатый на прессе растительный материал обезжирен петр. эфиром и извлечен спиртом. Полученный экстракт (3,4%), после освобождения от растворимых

в эфире в-в, проэкстрагирован абс. спиртом. После отделения при помощи $Pb(OH)_2$ дубильных в-в спирт. экстракт обработан H_2S (для удаления Pb) и CO_2 (для удаления H_2S) и упарен досуха. Получено 2,1% (считая на отжатый растительный материал) очищ. сухого экстракта, из которого хроматографией на Al_2O_3 выделены 3 фракции. Из одной фракции повторной хроматографией выделен бриоамарид, горькое в-во глюкозидного характера, т. пл. 157—163°, $[\alpha]^{18}D$ +23,74° ± 2°, которое при гидролизе отщепляет глюкозу (I). Из другой фракции методом противоточного разделения выделен бриодулькозид (II), в-во глюкозидного характера со сладким вкусом, которому, вероятно, может быть приписана ф-ла $C_{48}H_{82}O_{22}$. При ферментативном расщеплении II получены I и кристаллич. глюкозид, бриобиозид (III), $C_{36}H_{62}O_{12}$, т. пл. 172—175° (из ацетона), $[\alpha]^{18}D$ +66,05° ± 0,4°, который при гидролизе отщепляет I и рамнозу. Хроматографией на Al_2O_3 из аглюкона III выделены кристаллич. в-во $C_{28}H_{46}O_3$, т. пл. 155° (из смеси эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +32,4° ± 2°, и кристаллич. в-во $C_{24}H_{40-42}O_3$, т. пл. 186° (из эф.), $[\alpha]^{19}D$ +190,06 ± 2° (бриодулькозигенин), которое является, вероятно, аглюконом II. Из третьей фракции выделено кристаллич. в-во с миним. эмпирич. ф-лой $C_6H_{12}N_2O_3$, т. пл. 255—258° (из эф.; сублимация), не обладающее свойствами алкалоида и дающее на хроматограмме положительную р-цию с нингидрином. А. Т.

51290. Молочный сахар. Сообщения 7, 8, 9, 10. Кунчер (Milchzucker. 7, 8, 9, 10. Mitteilungen. Kuntscher Herbert), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 6, 241—244; № 9, 357—359; № 10, 402—405; № 12, 559—562 (нем.)

7. Обсуждается проблема переработки и использования молочного сывороточного белка, мелассы и витаминов (особенно рибофлавина), которые могут быть получены в качестве побочных продуктов при произ-ве молочного сахара (I).

8. Приведен обзор способов кристаллизации, высушивания, размалывания и упаковки, применяемых при получении чистого I.

9. Описаны применяемые при произ-ве I методы аналитич. контроля молочной сыворотки (определение уд. веса, сухого остатка и кислотности), технического I (определение содержания I, воды, золы и азота), чистого I (идентификация, испытание на чистоту), маточных р-ров, мелассы и отбросных вод.

10. Приведены данные о последних (до 1955 г.) исследованиях, касающихся очистки I при помощи ионообменных смол, применения хроматографии на бумаге, электрофореза, ультрацентрифугирования и других новейших методов для изучения сопровождающих I белков, использования I для консервирования фруктов и получения из I лактобионовой к-ты. Библ. 260 назв. Сообщение 6 см. РЖХим, 1957, 35661. А. Травин

51291. Некоторые полиэтиленоксидные эфиры в качестве эмульгирующих агентов в мазевых основах. Хикман, Берлидж, Ллойд (Certain polyethylene oxide esters as emulsifying agents in ointment bases. Hickman Eugene, Burlage H. M., Lloyd W. R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1956, 17, № 8, 517—518, 525 (англ.)

Исследована возможность применения для смываемых мазевых основ указанных эфиров жирных к-т, а также соответственно замещ. амидов жирных к-т общей ф-лы $RCOO(CH_2CH_2O)_xH$ («этофеты») и $RCON[(CH_2CH_2O)_x]_2$ («этомиды»), $x = 5—50$. В эфирах R — являются радикалами кокосового и таллового масла, смеси пальмитиновой и стеариновой к-т, а в ряде амидов R — жирные к-ты кокосового масла, олеиновая к-та и гидрированного таллового масла. Исследованные этофеты 60/60 и 242/25 и этомиды HT/25 и HT/60, особенно этофет 60/60 оказались пригодными в конц-ии 8 вес.% в смесях с цетиловым и стеариновым спиртами и пропиленгликолем в качестве неионных поверхностноактивных в-в, совместимых с большим числом активных ингредиентов, за исключением органич. к-т. Из указанных оснований лекарственное в-во выделяется легче, чем из петролатума. Ю. Вендельштейн

51292. Изучение влияния неионных эмульгирующих веществ на выделение лекарственных средств из мазевых гидрофильных основ. Баркер, Де-Кей, Кристиан (A study of the effect of nonionic emulsifying agents on the release of medication from hydrophilic ointment bases. Barker Donald Y., DeKay H. George, Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 8, 527—529 (англ.)

Ввиду имеющихся сообщений о раздражающем действии мазей, содержащих в качестве анионного поверхностноактивного в-ва (ПАВ) лаурилсульфат Na (I), авторы исследовали выделение окиси ртути и йода из гидрофильных мазей, приготовленных с применением вместо I ряда неионных ПАВ с помощью агарового метода, причем ПАВ применялось в конц-ии 1, 3, 5 и 7%. Максимум выделения лекарственного в-ва наблюдали при применении сложного эфира C-7592-J, затем (в убывающем порядке) с Tween 40, этомидом C/15 и простым эфиром, Brij 35. Оптимального выделения достигают при применении конц-ии ПАВ 1%. Как правило, повышение конц-ии ПАВ приводит к понижению выделения лекарственного в-ва.

Ю. Вендельштейн

51293. Синтез и биологическое испытание ароматических тиоцианосоединений и их производных. IV. Синтез ароматических тиоцианонитросоединений. V. Биологическая активность ароматических тиоцианонитросоединений. Канэко, Курода, Иио (Kaneko Taro, Kuroda Hisatora, Iio Toyoko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 3, 313—316; 316—319

IV. Имея в виду, что некоторые природные антибактериальные в-ва (левомицетин, фурацин) содержат NO_2-группу, синтезированы для испытания ароматич. тиоцианонитросоединения, отвечающие общей ф-ле *n*-RCONH, *м*-R′ — C_6H_3SCN (I) или *n*-RNHCONH, *м*-R′ — C_6H_3SCN (II). Р-цией *n*-NH_2, *м*-R — C_6H_3SCN (III) с C_6H_5COCl и его производными получены следующие I (приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °C): *o*-$NO_2C_6H_4$, H, 91, 240; *м*-$NO_2C_6H_4$, H, 90, 199; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, 89, 238; *o*-$NO_2C_6H_4$, $COOC_2H_5$, 50, 128—129; *м*-$NO_2C_6H_4$, $COOC_2H_5$, 55, 164; *n*-$NO_2C_6H_4$, $COOC_2H_5$, 63, 188—189; *o*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, 90, 148—149; *м*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, 82, 157; *n*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, 80, 208—209; C_6H_5, CH_3, 90, 134; C_6H_5, NO_2, 50, 138—139; *м*-$NO_2C_6H_4$, NO_2, 60, 148; *n*-$NO_2C_6H_4$, NO_2, 72, 174—175. Р-цией III с C_6H_5NCO и его производными получены следующие II (приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °C): *n*-$NO_2C_6H_4$, H, 80, 136—138; C_6H_5, $COOC_2H_5$, 52, 172—173; *n*-$NO_2C_6H_4$, $COOC_2H_5$, 75, 156; C_6H_5, NO_2, 80, 117—118; *n*-$NO_2C_6H_4$, NO_2, 70, 115. Роданированием *o*-нитроанилина или нитрованием *n*-$NCSC_6H_4NH_2$ синтезирован также III (R′ — NO_2), являющийся исходным в-вом для получения некоторых I и II (т. пл. 114—115°, выходы соответственно 88 и 85%).

V. Ароматич. тиоцианосоединения указанной структуры (I и II) испытаны на *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Rabdias bufonis*. Найдено, что II, у которых RNHCONH представляет собой жирорастворимый радикал (напр., *n*-$NO_2C_6H_4NHCONH$), а R′ — электрофильную и недиссоциированную группу (напр., NO_2 и $COOC_2H_5$), обладают антибактериальным и рабдицидным действием. Сообщение III см. РЖХимБх, 1956, 16430. А. Травин

51294. Влияние pH на растворимость фенобарбитала в спирто-водных смесях. Эрданг, Льюаллен

(The effect of pH upon the solubility of phenobarbital in alcohol-aqueous solutions. Urdang Arnold, Leuallen E. Emerson), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 8, 525—526 (англ.)

Изучена растворимость фенобарбитала (I) в водно-спирт. смесях с конц-ией спирта 0—50% при 25° и pH от 2 до 6 и 7, 8, 9 и 10, приведены таблица и диаграмма результатов исследования, позволяющая быстро определить необходимый объем спирта для растворения заданного кол-ва I при известном pH. При pH 2—6, 7 и 8 растворимость I непрерывно возрастает при увеличении конц-ии спирта, при pH 9 и 10 наблюдается сначала понижение растворимости I при увеличении конц-ии спирта (для pH 9 минимум растворимости I при 18% спирта, при pH 10 — соответственно при 28% спирта), после чего она возрастает.

Ю. Вендельштейн

51295. **Поглощение воды резиновыми пробками, применяемыми для укупорки инъекционных растворов. I. Влияние неорганических солей. Милосович, Маттокс** (Sorption of water by rubber closures for injections. I. Effect of inorganic salts. Milosovich George, Mattocks Albert M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 11, 758—764 (англ.)

Найдено, что присутствие в водн. р-ре катионов Na, K, Ca, Mg и анионов Cl, Br, NO_3, SO_4, S_2O_3 и PO_4 уменьшает способность пробок, приготовленных из различных сортов резины, поглощать воду. 2-валентные катионы оказывают более сильное влияние, чем одновалентные; из анионов первое место по силе действия занимает ион PO_4. В отличие от других ионов, анион HSO_3 резко повышает способность резиновых пробок поглощать воду.

А. Травин

51296. **Применение ионообменных смол к анализу лекарственных веществ. Рено** (Applications des résines échangeuses d'ions à l'analyse des médicaments. Renault Henri), Techn. pharmac., 1956, 3, № 8, conférence (франц.)

Подробно описана природа и структура ионообменных смол, механизм р-ции обмена, оптимальные условия обмена, прямые и непрямые способы применения, аппаратура, применение катионообменных смол (примеры: определение витамина B_1 в присутствии салицилового Na и экстракция и разделение алкалоидов в лекарственных препаратах), применение анионообменных смол (примеры: непрямое определение анионов органич. солей и разделение фенобарбитала и ацетилсалициловой к-ты).

Ю. Вендельштейн

51297. **Способ определения содержания солей четвертичных аммониевых оснований. Кнабе** (Eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Salzen quartärer Ammoniumbasen. Knabe Joachim), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, 96, № 38, 874—876 (нем.)

Подробно описано усовершенствование, введенное в предварительную обработку ионообменных смол, применяемых для колич. определения солей триметил-(β-оксиэтил)-аммония (I) — хлорида I, битартрата I и однозамещ. цитрата I, и диметилкарбаминоилоксифенилтриметиламмония (II) — бромида II и метилсульфата II, путем превращения солей I и II с помощью ионообменной смолы в свободное основание и ацидиметрич. титрования последнего. Усовершенствование обеспечивает полную замену соответствующего аниона на OH, отсутствие адсорбции катиона (полное элюирование основания I и II), достаточную емкость обмена и полную регенерацию смолы. Приведенные данные анализов свидетельствуют о достаточной точности определения. Слишком высокие числа для первичного цитрата I объясняются примесью вторичной соли. Метод пригоден также для анализа других четвертичных аммониевых оснований.

Ю. Вендельштейн

51298. **Способ определения витамина C кремнекислым молибдатом натрия. Олифсон Л. Е., Мархашов А. М.,** Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 41—43

Предложен простой и быстрый способ качеств. и колич. определения витамина C (I), основанный на окраске, появляющейся при восстановлении I р-ра Na-соли кремнемолибденовой к-ты (II) (в присутствии $\leqslant$0,005 *мг* 1/*мл* воды). Р-р II готовят растворением 0,5 *г* силиката Na в 50 *мл* 2 н. р-ра NaOH и прибавлением к нему 50 *мл* 5 н. H_2SO_4, содержащей 1 *г* молибдата аммония (устойчив в течение $>$2 лет). Качественно I определяют, прибавляя 1 *мл* реактива к 1 *мл* р-ра, содержащего I. Для определения I в растениях последние подвергают обычной предварительной обработке. Колич. определение I проводят с помощью электрофотоколориметра, путем сравнения окрасок проб I, восстановленных II, с набором стандартных проб, содержащих от 0,005 *мг* до 1 *мг* I в 1 *мл*. Колебания в отдельных определениях не превышают 3%. Параллельные анализы по стандартному методу дают близкие результаты.

Ю. Вендельштейн

51299. **Определение хинина. Лесса-Бастус** (Indentificação da quinina. Lessa Bastos Milton), Engenharia e quim., 1955, 7, № 6, 22—24 (порт.; рез. англ.)

При проведении талеохинной р-ции избыток Br может быть удален фенолом или сульфосалициловой к-той до подщелачивания реакционной смеси. Удаление Br повышает чувствительность талеохинной р-ции, позволяя обнаруживать 10 γ хинина в 1 *мл* р-ра. Помехи с проведением эритрохинной р-ции могут быть предупреждены, если перед прибавлением Br р-р хинина насытить твердым NH_4Cl. Кол-во свободной к-ты, избыток Br, время между прибавлением Br и $K_4Fe(CN)_6$, кол-во водн. NH_3 могут варьировать в широких пределах, не оказывая существенного влияния на чувствительность р-ции, которая позволяет открывать 6 γ хинина в 1 *мл* р-ра, а при пользовании микротехникой можно открыть 1,5 γ хлоргидрата хинина.

О. Магидсон

51300. **О методике количественного определения сапонина конского каштана. Мельничук О. П.,** Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 35—37

Эфирное число (ЭЧ) вытяжек из семядолей конского каштана (КК) может служить критерием содержания в них сапонина. Предложен следующий метод анализа: 2 *г* воздушно-сухой муки из семядолей КК кипятят 30 мин. с 30 *мл* хлороформа, экстракт сливают, муку промывают 3 раза кипящим хлороформом, высушивают, кипятят 30 мин. с 30 *мл* 70%-ного спирта, экстракт фильтруют, муку промывают спиртом; спирт из экстракта отгоняют, к остатку прибавляют смешанный индикатор (метиленовый синий и фенолфталеин), 2 *мл* 0,1 н. NaOH и определяют кислотное число. Для омыления к нейтр. р-ру прибавляют 20 *мл* 0,1 н. NaOH, кипятят 60 мин., охлаждают и титруют 0,1 н. HCl.

Ю. Вендельштейн

51301. **К разработке новой фармакопейной статьи на настои и отвары. Сообщение 2. Настой валерианы. Городинская В. Я., Ямпольская М. М.,** Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 43—48

Сравнительные опыты изготовления настоев из корня валерианы по методам Ф VII и Ф VIII не обнаружили заметной разницы в активности настоев. Изготовление настоев по методу Ф VIII обеспечивает получение достаточно активной лекарственной формы. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 41028. Ю. Вендельштейн

51302 С. ***Желатиновые капсюли для лекарств*** (Želatinové tobolky. Capsulae gelatinosae). Чехосл. стандарт 664037. 1957

51303 П. Самостерилизующийся антигистаминный раствор 3-(*п*-хлорфенил)-3-(2-пиридил)-N,N-диметилпропиламина. Фоли, Илавский (Self-sterilizing antihistaminic solution of 3-(*p*-chlorophenyl)-3-(2-pyridyl)-N,N-dimethyl propylamine. Foley Edward J., Ilavsky Jan) [Schering Corp.]. Пат. США 2766174, 9.10.56

Антигистаминный препарат, содержащий 75—100 *мг*/1 *мл* нетоксичной соли (в частности, малеиновой) 3-(*п*-хлорфенил)-(2-пиридил)-N,N-диметилпропиламина (хлортриметон) в воде, сохраняет стерильность без добавки консервантов. О. Магидсон

51304 П. Стабилизированные метилированными глицинами диуретические растворы мерсалила. Клемм (Mersalyl diuretic solutions stabilized with methylated glycines. Klemme Carl J.) [Central Pharmacal Co.]. Пат. США 2766175, 9.10.56

Для стабилизации диуретич. р-ров щел. солей *о*-(оксимеркурметоксипропилкарбамил)-феноксиуксусной к-ты («мерсалил») в сочетании с теофиллином прибавляют к ним метил-, диметил- и триметилглицины и устанавливают pH 7,9—8,1. Оптимально действующие составы содержат 0,5—1,5 моля мерсалила, 1—2 моля теофиллина, 1—3 моля метилированных глицинов, напр. ~1 моля мерсалила, 1 моля теофиллина, 2 моля метилированных глицинов, ~1 моля гидрата окиси щел. или щел.-зем. металла, 0,5—1,5% от веса р-ра бензилового спирта или фенола. О. Магидсон

51305 П. Инъекционные дюрантные препараты пенициллина на гелеобразном масле. Зиглер (Injectable penicillin repository preparation containing oil and gelled oil. Ziegler William M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2734844, 14.02.56

Указанные препараты пенициллина (I), приготовленные на рафинированном растительном масле (сезамовом, кукурузном, хлопковом, оливковом, земляного ореха), содержат основные железные соли стеариновой (II), пальмитиновой (III) или олеиновой (IV) к-т. Содержание воды в масле не должно превышать 0,05%. Величина частиц I может варьировать в пределах 1—200 μ. К 50 *мл* нагретого до 100° сезамового масла прибавляют 1 *г* II, III или IV и нагревают 15 мин. при 125°; к 22,5 *г* остывшей массы прибавляют 10 *г* прокаинпенициллина и размешивают 16 час. в шаровой мельнице. При внутримышечном введении 0,25 *мл* препарата, содержащего 75 000 ед. I, конц-ия последнего в крови удерживается на уровне 0,14 *ед*/*мл* в течение 96 час. А. Травин

51306 П. Способ получения мазеобразных препаратов. Кауфман (Verfahren zur Herstellung von salbenartigen Zubereitungen. Kaufmann Hans P.). Пат. ФРГ 940370, 15.03.56

Указанные препараты получают на основе формамида (I) и производных целлюлозы. Смешивают 7 ч. I и 90 ч. эфира целлюлозы и растирают с 5 ч. осажденной S. Аналогично приготовляют мази из 5 ч. I, гликолевого эфира целлюлозы и 10 ч. ZnO или из 5 ч. гемицеллюлозы, 95 ч. I и 5 ч. салициловой к-ты. А. Травин

51307 П. Способ изготовления лекарственных таблеток пролонгированного действия. Хермелин (Method of making a prolonged action medicinal tablet. Hermelin Victor M.). Пат. США 2736682, 28.02.56

Указанные таблетки готовят, отделяя внутреннее ядро и наружный слой прослойкой медленно распадающегося инертного материала. К ~ 31,8 *кг* люминала (I) и лактозы (II), смешанных в отношении 2:1, прибавляют ~ 2,25 *л* смеси, приготовленной из ~ 4,5 *л* кондитерской глазури (III), ~908 *г* стеариновой к-ты IV и ~280 *г* касторового масла (V), тщательно размешивают, высушивают и просеивают через сито 16 меш.; полученный таким образом гранулят еще раз покрывают смесью III — V (~ 1,125 *л*) и формуют ядра таблеток, содержащие 1 *г* I и 0,5 *г* II. Последние последовательно обрабатывают в дражировочном котле смесью III — V (~ 280 *г*) и тонкоизмельченным каолином (~ 908 *г*), повторяя эту операцию несколько раз. Когда каолиновая оболочка достигает желаемой толщины, материал высушивают в течение 24 час., размешивают в дражировочном котле с 280—340 *г* сахарного сиропа, покрывают слоем люминал-натрия (из расчета 1 *г* на 1 таблетку) и дражируют с ~ 420 *г* сахарного сиропа. Аналогично приготовляют таблетки следующего состава: ядро — 0,128 *мг* бромгидрата гиосциамина (VI), 0,0072 *мг* бромгидрата гиосцина (VII), 0,024 *мг* сульфата атропина (VIII), 16 *мг* I и 1 *г* II, наружный слой — 0,128 *мг* VI, 0,0072 *мг* VII, 0,024 *мг* VIII и 16 *мг* I; ядро — 30 *мг* I и 1,5 *г* II, наружный слой 30 *мг* II. А. Травин

51308 П. Дезинфекционные средства. Готзаккер (Desinfektionsmittel. Gottsacker Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951293, 25.10.56

Для усиления бактерицидного действия фенолов к ним прибавляют бензиловый спирт, замещ. в ядре галоидом, напр., 3,4-дихлорбензиловый спирт. О. Магидсон

51309 П. Способ получения алкаминных эфиров, действующих как поверхностные анестетики. Шмиц, Эмде (Verfahren zur Herstellung oberflächenanasthetisch wirksamer Alkaminester. Schmitz Heinrich, Emde Hans) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau and Chemie]. Пат. ФРГ 941849, 19.04.56

Диалкиламиноэтиловые эфиры 4-аминосалициловой к-ты обрабатывают *н*-бутилгалогенидом в присутствии в-в, связывающих к-ту, или же в условиях гидрирования р-цией с *н*-масляным альдегидом, переводят их в диалкиламиноэтиловые эфиры 4-*н*-монобутиламиносалициловой к-ты. Нагревают 50 *г* β-диэтиламиноэтилового эфира 2-окси-4-аминобензойной к-ты (I) с 28 *г* *н*-C_4H_9Br в 100 *мл* бензола 24 часа, обрабатывают водой, отделяют водн. слой от бензола, подщелачивают $NaHCO_3$ и выделившееся масло извлекают этилацетатом. После сушки и отгонки р-рителя получают смесь I и β-диэтиламиноэтилового эфира 4-*н*-бутиламиносалициловой к-ты (II), которые разделяют растворением в малом кол-ве спирта и подкислением спирт. р-ром HCl; выделившийся хлоргидрат I отделяют, маточные р-ры упаривают, кристаллизуют из ацетона и получают хлоргидрат II, т. пл. 135° (из абс. *изо*-C_3H_7OH). Гидрируют 22,4 *г* β-диметиламиноэтилового эфира 2-окси-4-аминобензойной к-ты (III) в 250 *мл* *изо*-C_3H_7OH + 1 *мл* конц. HCl-кислоты в присутствии 1 *г* PtO_2 при постепенном прибавлении 14,4 *г* *н*-масляного альдегида (IV). После обработки выделяют хлоргидрат β-диметиламиноэтилового эфира 4-*н*-бутиламино-2-оксибензойной к-ты, т. пл. 156° (из воды). В 300 *мл* 96%-ного спирта + 70 *мл* H_2O растворяют 28,6 ч. хлоргидрата I и в присутствии скелетного Ni гидрируют, прибавляя в 2 приема 28,8 ч. IV (14,4 ч. + 14,4 ч.). После обработки получают 54% хлоргидрата II. Указанные анестетики, равные по активности соответствующим алкаминовым эфирам *п*-аминобензойной к-ты, в 3 раза менее токсичны. О. Магидсон

51310 П. Способ получения двутретичных диаминов (Procédé de production de diamines ditertiaires) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1110575, 14.02.56

Двутретичные диамины получают взаимодействием вторичных ароматич. аминов или гетероциклов с NH-группой в ядре с $COCl_2$, затем с третичным аминоспиртом и нагреванием полученного уретана до 150—220°, при котором идет отщепление от уретана CO_2…

$>NCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{CO_2} >NCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$.
К 100 ч. N,N-дифенил-(β-диэтиламино)-этилуретана (I), полученного действием $COCl_2$ на дифениламин в толуоле с последующей обработкой $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ (II), прибавляют немного Cu-порошка и нагревают до 180—200°, пока не прекратится выделение CO_2, затем разгонкой смеси выделяют 83 ч. (95%) N,N-дифенил-(β-диэтиламино)этиламина (III), т. кип. 170—175°/2 *мм*. Из 100 ч. уретана, полученного из N-фенил-β-нафтиламина при обработке $COCl_2$, а затем II, при 3 час. нагревании до 250° образуется 86 ч. (98%) N-фенил-N-β-нафтил-(β-диэтиламина)этиламина, т. кип. 210—214°/1 *мм*. Из фентиазина приготовляют 2-диэтиламиноэтиловый эфир N-фентиазинкарбоновой к-ты (IV), т. пл. 53—54°, 100 ч. которой нагревают в вакууме сначала при 180—200° в бане, пока не прекратится выделение CO_2, а затем при 230—250°, перегонкой получают 83 ч. (95%) N-(2′-диэтиламиноэтил)фентиазина, т. кип. 190—195°/0,6 *мм*. Аналогично получают: N-(3′-диэтиламинопропил)фентиазин, т. кип. 202—206°/0,6 *мм*; N-(2′-диэтиламиноэтил)карбазол, т. кип. 170—176°. При нагревании 50 ч. хлоргидрата **IV**, т. пл. 163°, при 180—190° образуется 60% III-HCl, т. пл. 183° (из бутанола). Соединения эти обладают ценными фармакологич. свойствами.
О. Магидсон

51311 П. **Способ получения галоидных солей холина.** Клейн, Капп (Process for the production of choline halides. Klein Howard C., Kapp Roland) [Nopco Chemical Co.]. Пат. США 2744934, 8.05.56

Указанные соли холина (I основание) получают р-цией металгалоидидов с $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ (II) в присутствии 0,5—4% эфирата BF_3 (III), при ∼25°, в р-рителе. К р-ру 9 *г* CH_3Cl в 50 *мл* охлажд. до ∼10° ацетона прибавляют 0,1 *г* III, охлаждают до ∼5°, прибавляют 9 *г* II и выдерживают 45 мин. при 15°, 45 мин. при 25° и ∼12 час. при 5°; получают хлорид I, выход 93,5% (кристаллизация из *изо*-C_3H_7OH). В охлажд. до —20° 50 *мл* II пропускают 3 *г* газообразного CH_3Br, прибавляют к затвердевшей реакционной смеси р-р 7 *г* CH_3Br в 35 *мл* *изо*-C_3H_7OH, выдерживают 1 час при 15—25°, охлаждают до 5° и прибавляют 50 *мл* эфира; получают бромид I, выход 96,5 % (кристаллизация из смеси эф. и сп.).
А. Травин

51312 П. **Рацемизация α-окси-β,β-диметил-γ-бутиролактона.** Хаммонд (Racemization of α-hydroxy-β,β-dimethylgamma-butyrolactone. Hammond Philip D.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2739157, 20.03.56

Для рацемизации *d*-изомера α-окси-β,β-диметил-γ-бутиролактона (I), являющегося отходом при синтезе пантотеновой к-ты, применяют малые (2—5%) кол-ва Na_2CO_3 или K_2CO_3 в качестве рацемизирующего агента. Существенным условием р-ции является низкая влажность реагирующих в-в (< 0,5% для I и < 1% для карбонатов). К 1,5 *л* хлороформного маточного р-ра, получаемого при разделении рацемата лактона на оптич. антиподы, прибавляют 30 *мл* воды, вносят за 30 мин. при размешивании 12,5 *г* $NaHCO_3$ (до pH 7), отгоняют при 760 *мм* до 90° и при 25 *мм* до 100° в парах и остаток нагревают при 100° до тех пор, когда его влажность достигнет 0,35%. Смесь 137,3 *г* I и 5,49 *г* безводн. Na_2CO_3 (с влажностью 1%) нагревают при размешивании 4 часа при 125—130° и отгоняют образовавшийся рацемат лактона при 90—150°/1 *мм*; выход 95,9%.
А. Травин

51313 П. **Способ получения производных 1-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3** (Verfahren zur Herstellung eines 1-Nitrophenyl-2-aminopropan-1,3-diolderivates) [Parke, Davis & Co.]. Австр. пат. 180564, 27.12.54

Обладающие антибиотич. свойствами производные 1-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 общей ф-лы NO_2-$(R^3)C_6H_3R^4$ (I), где $R^4 — CH(OH)CH(NHR)CH_2OH$, получают из производных нитрофенилсерина (II) общей ф-лы I [$R^4 — CH(OR')CH(NHR)COOR^2$], причем R и R′ — H или ацил, R^2 — H, низший алкил, фенил или фенилалкил, и R^3 — H, галоид или низший алкоксил. Содержащуюся в II ацилокси-, эфирную или карбоксильную группу избирательно восстанавливают $LiAlH_4$ в безводн., не содержащем OH органич. р-рителе. Примеры. К р-ру $LiAlH_4$ в безводн. эфире прибавляют эфирный р-р этилового эфира (*l*)-ψ-N-дихлорацетил-*n*-II; после продолжительного стояния прибавляют 2 н. HCl для разложения растворимого металлич. комплекса; переработкой эфирного слоя получают (*l*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 150—151°. Применяя этиловый эфир (*l*)-ψ-N-дибромацетил-*n*-II, получают (*l*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-дибромацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 152—153°; (*dl*)-ψ-соединение предыдущего, т. пл. 150—151°; при восстановлении этилового эфира (*l*)-ψ-*n*-II $LiAlH_4$ образуется (*l*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиол-1,3, т. пл. 162—163°; из метилового эфира (*dl*)-ψ-*n*-II получают (*dl*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиол-1,3, т. пл. 140,5°. Перечислены также (*dl*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 166—167°; (*l*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 125—126°; (*dl*)-ψ-1-*n*-нитрофенил-2-бензамидопропандиол-1,3, т. пл. 162—163°, и другие аналогичные соединения без указания констант.
Ю. Вендельштейн

51314 П. **Способ разделения стереоизомеров 1-(*n*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанола.** Кюльц, Шёпф (Verfahren zur Trennung eines 1-(p-Oxyphenyl)-2-(α-methyl-γ-phenyl-propylamino)-propanols-(1). Külz Fritz, Schöpf Clemens) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Пат. ГДР 11014, 20.12.55

Патентуется способ разделения диастереоизомерных рацематов 1-(*n*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанола с т. пл. 111—112° (I) и 139—140° (II), основанный на дробной кристаллизации свободных оснований из низших спиртов или их солей с жирными к-тами ($C_2 — C_4$) из разб. р-ров тех же к-т. Равномолекулярную смесь I и II (20 *г*) растворяют при нагревании в 20 *мл* CH_3OH, в р-р вносят по охлаждении затравку I и оставляют на 3 часа при ∼20°; получают I, который высушивают при 70° (при этом в-во теряет 1 молекулу кристаллизационного CH_3OH); выход 9,2 *г*. Маточный р-р подкисляют на конго конц. HCl; через 2 часа выделяется хлоргидрат II (IIa); выход 8,4 *г*, т. пл. 223—224° (из воды). Равномолекулярную смесь хлоргидрата I (Ia) и IIa (42 *г*) кипятят короткое время с 75 *мл* 1,7 н. KOH в CH_3OH, вносят по охлаждении затравку I и оставляют на 4 часа при ∼20°; получают 14,6 *г* I. Маточный р-р подкисляют конц. HCl; через 2 часа получают 14,8 *г* IIa. Равномолекулярную смесь Ia и IIa (23 *г*) растворяют в теплой воде, обрабатывают K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, упаривают, остаток растворяют при нагревании в лед. CH_3COOH, упаривают и остаток промывают C_6H_6 или эфиром; полученную таким образом смесь ацетатов разделяют кристаллизацией из 0.1 н. CH_3COOH; получают 7 *г* ацетата II, т. пл. 195—199°, и 6,4 *г* ацетата I, т. пл. 184—189°. Аналогично получают пропионаты I (т. пл. 175—177°) и II (т. пл. 187—188°), бутираты I (т. пл. 168—169°) и II (т. пл. 178—180°). Если в смеси Ia и IIa преобладает последний (> 60%), изомеры разделяют посредством обработки воды. CH_3OH или водой. 4 *г* смеси, состоящей из 75% IIa и 25% Ia, кипятят с 20 *мл* 85%-ного CH_3OH и оставляют на несколько часов при ∼20°, получают IIa, выход 82%. Из маточного р-ра выделяют Ia. 1 *г* смеси, состоящей из 85% IIa и 15% Ia, нагревают 15 мин. с 2 *мл* воды при ∼100°, отделяют нерастворившуюся часть и промыва-

ют ее горячей водой; получают **IIa**, выход 90%. Из маточного р-ра выделяют **Ia**. А. Травин

51315 П. Новые серусодержащие соединения (Composés chimiques nouveaux contenant du soufre) [Boots Pure Drug Co., Ltd]. Франц. пат. 1093889, 10.05.55

Соединения общей ф-лы $C_6H_5 - S - CH_2 - C_6H_5$, где по меньшей мере один из фенилов содержит один или несколько атомов Cl, второй фенил может быть замещенным или незамещенным, окисляют в кислой среде H_2O_2. О. Магидсон

51316 П. Способ получения *п*-циклогексилфенилметилкетонов (Verfahren zur Herstellung von *p*-Cyclohexylphenylmethylketonen) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 946445, 2.08.56

Для получения соединений общей ф-лы: *п*-XC_6H_{10}—C_6H_4—$COCH_2Z$ (X — O, OH, ацил, алкокси, а Z — Cl, Br, J, OH или ацетокси) гидролизуют *п*-($CH_3COOC_6H_8$)—C_6H_4—$COCH_2$-галоид (**I**) в соответствующий *п*-оксициклогексилфенилгалоидометилкетон (**II**), который окисляют в соответствующий *п*-(кетоциклогексил)-фенилгалоидометилкетон (**III**), или ацетатом щел. металла в среде жирной низкомолекулярной к-ты переводят **I** в *п*-(оксициклогексил)-фенилацетоксиметилкетон (**IV**), который гидролизует в *п*-(оксициклогексил)-фенилоксиметилкетон (**V**) или окисляют хромовой к-той в *п*-(кетоциклогексил)-фенилацетоксиметилкетон (**VI**), а последний гидролизуют в *п*-(кетоциклогексил)-фенилоксиметилкетон (**VII**). По другому варианту **I** в среде низкомолекулярной к-ты и ее ангидрида с ацетатом щел. металла переводят в *п*-(ацетоксициклогексил)-фенилацетоксиметилкетон (**VIII**), который затем превращают в *п*-(ацетоксициклогексил)-фенилоксиметилкетон (**IX**) или в **V**. Растворяют в 50 *мл* CS_2 6,5 *г* (0,03 молей) 2-ацетоксициклогексилбензола и 15 *мл* $ClCH_2COCl$ и при 0° в течение 15 мин. вносят 9,4 *г* (0,07 молей) $AlCl_3$, перемешивают при 0° 6 час. и выливают на 100 *г* льда, после обработки получают *п*-(2-ацетоксициклогексил)-фенилхлорметилкетон (**X**), т. кип. 184—185°/0,5 *мм*. Выход 68%. Аналогично получают 3- и 4-ацетоксиизомеры, а также бромметилкетоны. Для превращения **X** в йодметилкетоны обрабатывают **X** в среде ацетона NaJ. Кипятят 4 часа 5 *г* (0,02 мол.) **I** с 50 *мл* спирта и 5 *мл* конц. HCl-к-ты, выпаривают в вакууме досуха, остаток после очистки дает 64% соотв. **II**, т. пл. 141—152°. 5 *г* **II** (0,02 мол.) растворяют в 100 *мл* CH_3COOH и прибавляют р-р 2,66 *г* CrO_3 в 300 *мл* CH_3COOH. После 24 час. выдержки при 20° удаляют р-ритель в вакууме, остаток смешивают с 50 *мл* H_2O и извлекают 200 *мл* эфира. После обработки выделяют 35% соотв. **III**, т. пл. 89,3—90,5°. Кипятят 18 *г* (0,061 мол.) **X** с 9,8 *г* CH_3COOK в 150 *мл* CH_3COOH + 150 *мл* уксусного ангидрида в течение дня. Перегонка остатка после обработки дала 93% вязкого масла, которое после долгого стояния закристаллизовалось. После перекристаллизации из ацетона получен соотв. **VIII**, т. пл. 110,5—112°. В течение дня кипятят 9 *г* (0,036 мол.) *п*-(2-оксициклогексил)-фенилхлорметилкетона с 4,9 *г* CH_3COOK в 75 *мл* CH_3COOH. Остаток после обработки при перегонке дал соотв. **IV**, т. кип. 171—175°/0,5 *мм*. При окислении 5 *г* (0,02 мол.) последнего в 5 *мл* CH_3COOH р-ром 1,4 *г* CrO_3 в CH_3COOH получают соответственно **VI**, т. пл. 115—118°. К 1 *г* последнего в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *г* $KHCO_3$ в р-ре 10 *мл* H_2O + 25 *мл* CH_3OH и выдерживают при 20° 48 час. Получают 25% соотв. **VII**, т. пл. 125—131°. Аналогично из соотв. **VIII** получают 43% **IX**, т. пл. 101—106°, а из **IV** 87% **V**, т. пл. 157—162°. Указанные соединения, особенно хлорметил- и оксиметилкетоны, обладают гормоноподобным действием. О. Магидсон

51317 П. Бициклические лактамы. Шихан (Bicyclic lactams. Sheehan John Clark) [Bristol labs., Inc.]. Пат. США, 2721196, 2721197, 18.10.55

Пат. 2721196. Предложен новый метод получения соединений, содержащих конденсированные по N β-лактамтиазолидиновые циклы, а также бициклич. лактамов из хлорангидридов к-т и тиазолина и соединений, содержащих 5,5-гем-диметильную группировку, характерную для пенициллина. Смесь 4,48 *г* хлорангидрида фталоилглицина, 3,6 *г* 2-фенил-2-тиазолина (**I**) и 2,02 *г* $(C_2H_5)_3N$ кипятят в эфире, осадок промывают эфиром, сушат, промывают водой, обрабатывают эфиром и спиртом, получают β-лактам 2-фенил-*о*-фталимидо-2-тиазолидинуксусной к-ты (**II**), т. пл. 215—216,5°, нерастворим в воде, растворим в ацетоне, спирте, бензоле и диоксане. Р-р **II** в диоксане обрабатывают р-ром $KMnO_4$ в лед. CH_3COOH и 6%-ной H_2SO_3, получают сульфон, т. пл. 225°. Р-р **II** в диоксане нагревают с 0,1 н. NaOH, осадок обрабатывают 0,1 н. HCl, получают β-лактам α-(*о*-карбоксибензамидо)-2-фенил-2-тиазолидинуксусной к-ты (**III**), т. пл. 137,5—139,5°. **III** кипятят с $(CH_3CO)_2O$, осадок кристаллизуют, получают **II**. Р-р CH_2N_2 в эфире смешивают с суспензией **III** в смеси эфира и хлороформа, осадок выщелачивают, получают β-лактам α-(*о*-карбометокси)-2-фенил-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 148—149°. Хлорангидрид 3-нитрофталоилглицина в бензоле и эфире с **I** и $(C_2H_5)_3N$ дает ангидрид 3-нитрофталоилглицина, т. пл. 237—238°; из фильтрата получают β-лактам α-(3-нитрофталимидо)-2-фенил-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 210—211°. Метиловый эфир 5,5-диметил-2-фенил-2-тиазолинкарбоновой-4 к-ты вводят в р-цию с *о*-$C_6H_4(CO)_2NCH_2COCl$ в сухом эфире, эфирный р-р упаривают, получают метиловый эфир 3,3-диметил-7-оксо-5-фенил-6- фталимидо-4- тиа-1- азабицикло-(3,2,)-гептанкарбоновой-2 к-ты (**IV**), т. пл. 177—179° (из ацетона лигроина). Р-р **IV** в CH_3COOH добавляют к р-ру $KMnO_4$ в воде, перемешивают 20 мин., получают 4,4-диоксид **IV**, т. пл. 251—254°. Из C_6H_5N-CHC_6H_5 и $(CH_3SO_2)_2NCH_2COCl$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$ получают 1,4-дифенил-3-(N,N-*бис*)-метансульфонил-(амино)-2-азетидинон, т. пл. 235,5—236,5°. Смесь янтарного ангидрида и глицина нагревают при 160°/0,5 *мм*, получают сукцинимидоуксусную к-ту (**V**), т. пл. 117—120°. **V** сплавляют с PCl_5 при 20°, смесь кипятят с бензолом, отгоняют бензол (с добавкой $C_6H_5CH_3$), получают хлорангидрид **V**, т. пл. 68—80°, чистота ~76%; анилид **V**, т. пл. 152,5—154°, диэтиламид **I**, т. пл. 66—67,5°. Р-р **I** и хлорангидрида **V** в CH_2Cl_2 обрабатывают р-ром $(C_2H_5)_3N$ в CH_2Cl_2, жидкую фазу концентрируют, остаток растирают с водн. спиртом, получают β-лактам 2-фенил-α-сукцинимидо-2-тиазолидинуксусной к-ты (**VI**), т. пл. 169—170°, 160—162° (из C_6H_6). Окисление **VI** в диоксане р-ром $KMnO_4$ в CH_3COOH и обесцвечивание р-ра (H_2O_2) приводит к сульфону **VI**, т. пл. 186,8—187° (разл.). Р-р NaOH прибавляют к **VI**, р-р нейтрализуют HCl, через 1 час. упаривают досуха, остаток экстрагируют $CHCl_3$, к $CHCl_3$ — р-ру добавляют р-р CH_2N_2 в эфире, добавляют CH_3COOH, упаривают досуха, остаток экстрагируют петр. эфиром, получают β-лактам 2-фенил-α-(3-карбометоксипропиониламино) -2- тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 119,5—120,5°. Нагревают $(CH_3)_2C(OH)$-CH_2NH_2 с C_6H_5COOH, получают $(CH_3)_2C(OH)CH_2$-$NHCOC_6H_5$ (т. пл. 105,5—107°), которое сплавляют с P_2S_5, остаток выщелачивают KOH и эфиром, из эфирного слоя получают 5,5-диметил-2-фенил-2-тиазолин (**VI**), т. пл. 116°/2,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5708. Р-р **VI** и хлорангидрида **V** в CH_2Cl_2 обрабатывают $(C_2H_5)_3N$, как описано выше, получают β-лактам 5,5-диметил-2-фенил-α-сукцинимидо-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 183,5—184°. Аналогично из **VI** и *о*-$C_6H_4(CO)_2NCH_2COCl$ получают β-лактам 5,5-диметил-2-фенил-α-фталимидо-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 213—215°. Хлорангидрид **V** прибавляют к метиловому эфиру 5,5-диметил-2-

фенил-2-тиазолинкарбоновой-4 к-ты, смесь обрабатывают, как описано выше, получают β-лактам 4-карбметокси-5,5-диметил-2-фенил-α-сукцинимидо-2- тиазолидинуксусной к-ты (т. пл. 186,8—187,5° из циклогексана) сульфон, т. пл. 233,8—234,2° (разл.). Последнюю титруют до конечной точки р-ром NaOH, нейтрализуют р-ром HCl, упаривают досуха, к остатку добавляют р-р CH_2N_2 в $CHCl_3$, р-р упаривают, к остатку добавляют ацетон и петр. эфир, фильтрат концентрируют, растирают, получают метиловый эфир 5-фенил-(2-карбметоксиэтил)-пенициллиновой к-ты, т. пл. 131—132,2°. $C_6H_5COCH_2NHCOCH_2CH_2COOH$ обрабатывают 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$, получают соответствующий 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186,4—187,3°. В пат. 2721197 описан метод косвенного введения $C_6H_5CH_2CONH$-группы в β-лактамтиазолидинового кольца. Смесь р-ра $NaOC_2H_5$, мочевины и этилового эфира миндальной к-ты оставляют нагреваться от 0° до 20°, кипятят, осадок Na-соли растворяют в эфире и воде, подкисляют, экстрагируют, получают 5-феноксазолидиндион-2,4, т. пл. 108,8—110°. Р-р Na-соли обрабатывают $HCON(CH_3)_2$ и $BrCH_2COOC(CH_3)_3$, удаляют $HCON(CH_3)_3$ и NaBr, получают 3-(карбо-*трет*-бутоксиметил)-5-фенилоксазолидиндион-2,4 (VI). Р-р VII, диоксан и HCl (газ) оставляют стоять, концентрируют, промывают $C_6H_5CH_3$, получают 3-$HOOCCH_2$-аналог (VIII), т. пл. 141—144°, который также получают гидролизом VIII с помощью H_2SO_4 или пиролизом VII. Сплавляют VIII с PCl_5, кипятят в C_6H_6, упаривают, добавляют и отгоняют несколько порций $C_6H_5CH_3$, получают хлорангидрид VIII, т. пл. 66,8—70°. Прибавляют $C_6H_5NH_2$ к хлорангидриду VIII в CH_2Cl_2, упаривают, экстрагируют водой, фильтруют, получают анилид VIII, т. пл. 167—168°. $C_6H_5CH_2CONHCH_2CONHC_6H_5$ получают: а) гидрированием анилида VIII в диоксане над Pd(Darco), т. пл. 161—163,4°; б) восстановлением анилида VIII в диоксане амальгамой Hg(Al), т. пл. 162—164°; в) кипячением фенацетуровой к-ты и $C_6H_5NH_3$, упариванием экстрацией остатка $CHCl_3$ (т. пл. 162,5—163,5°). Хлорангидрид VIII прибавляют к р-ру 2-фенил-2-тиазолина в CH_2Cl_2, разбавляют $(C_2H_5)_3N$, упаривают, растирают с ацетоном, получают β-лактам 2-фенил-α-(5-фенил-2,4-диоксо-3-оксазолидинил)-2-тиазолинуксусной к-ты (IX), т. пл. 197,5—199,5°. IX прибавляют к р-ру $KMnO_4$ в CH_3COOH, р-р обесцвечивают (H_2O_2), охлаждают до 0°, получают сульфон IX, т. пл. 205.5° (разл.). Сульфон IX гидрируют в диоксане, как описано выше, р-р концентрируют, получают сульфон β-лактама 2-фенил-α-(фенилацетамидо)-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 140,5° (разл.). Р-р хлорангидрида 2-бензилиден-4,5-диоксо-3-оксазолидинуксусной к-ты в диоксане прибавляют к р-ру 2-фенил-2-тиазолина в CH_2Cl_2, смесь обрабатывают $(C_2H_5)_3N$, концентрируют, фильтруют, фильтрат снова концентрируют, получают β-лактам 2-фенил-α-(2-бензилиден-4,5-диоксо-3-оксазолидинил)-2- тиазолинуксусной к-ты (X), т. пл. 189,2—190,4° (разл.). Р-р X и $C_6H_5CH_2NH_2$ в диоксане оставляют стоять, диоксан удаляют, остаток растирают с петр. эфиром и смесью ацетон-C_6H_6 и получают $(CONHCH_2\text{-}C_6H_5)_2$, т. пл. 221—223°; к фильтрату добавляют C_6H_6, р-р концентрируют, фильтруют, фильтрат снова концентрируют, обрабатывают спиртом, получают XI (R—H, R′—$C_6H_5CH_2NHCO$), т. пл. 173,6—174° (разл.); фильтрат упаривают до небольшого объема, обрабатывают водой, масло растирают с петр. эфиром, кипятят с CCl_4, получают XI (R — H, R′ — $C_6H_5CH_2CO$), т. пл. 126—126,5°. XI (R—H, R′—$C_6H_5CH_2CO$) прибавляют к лед. CH_3COOH, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и воде, р-р обрабатывают $KMnO_4$, обесцвечивают (H_2O_2), фильтруют, фильтрат концентрируют, фильтруют, получают сульфон β-лактама 2-фенил-α-(фенилацетамидо)-2-тиазолидинуксусной к-ты, т. пл. 144,5—145° (разл.), В р-р IX в диоксане пропускают безводн. NH_3, оставляют, упаривают, остаток растирают с эфиром, получают XI (R—H_2NCO, R′—$C_6H_5CH_2CO$), т. пл. 138,5—139° (разл.). К последнему прибавляют $C_6H_5N{=}CHC_6H_5$ и $(C_2H_5)_3N$ в CH_2Cl_2, р-р концентрируют, фильтруют, фильтрат выпаривают, обрабатывают CCl_4, получают 1,4-дифенил-3-(2-бензилиден- 4,5-диоксо- 3-оксазолидинил)-азетидинон-2, т. пл. 248—249°. Последний также получают, если прибавляют 1,4-дифенил-3-фенилацетамидоазетидинон-2 к $COCl_2$, концентрируют р-р, фильтруют, снова концентрируют и обрабатывают CCl_4. Полученные соединения могут быть использованы в качестве промежуточных в-в при получении амино- и замещ. амино-β-лактамов-2-тиазолинуксусной к-ты и как возможные промежуточные в-ва в синтезе пенициллина.

Г. Швехгеймер

51318 П. **4-Амино- и 4-ациламино-2-алкоксибензойные кислоты. Гримме, Шмиц** (Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-bzw. 4-Acylamino-2-alkoxybenzoesäuren. Grimme Walter, Schmitz Heinrich) [Rheinpreussen Akt.— Ges. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 948059, 30.08.56

Указанные к-ты пригодны в качестве терапевтически активных соединений и промежуточных продуктов. Этерифицируют 4-ациламино-2-оксибензойные эфиры по оксигруппе в присутствии щелочей алкилирующими средствами (эфирами арил- или алкиларилсульфокислот, галоидными алкилами) с последующим омылением щелочью для получения 4-амино- или 4-ациламино-2-алкоксибензойных к-т. Нагревают 21,4 *г* 4-ацетамино-2-оксибензойнометилового эфира (I) 5 час. с 20 *г* *n*-толуолсульфоэтилового эфира в р-ре 5,6 *г* KOH в 500 *мл* изопропилового спирта. Полученный неочищ. 4-ацетамидо-2-этоксибензойнометиловый эфир омыляют 6 час. кипячением в р-ре 27 *г* KOH в 100 *мл* 80%-ного CH_3OH, выпаривают в вакууме, растворяют в воде, фильтруют и нейтр-цией разб. HCl-к-той выделяют 4-амино-2-этоксибензойную к-ту, т. пл. 148° (разл.). Взбалтывают 24 часа 30 *г* К-соединения Ia, с 15 *г* бромистого аллила в 200 *мл* безводн. изопропилового спирта, выделяют 4-ацетамино-2-аллилоксибензойнометиловый эфир (II), т. пл. 124°, 50 *г* которого после 10 час. кипячения с р-ром 45 *г* KOH и 200 *мл* 80%-го CH_3OH дают 4-амино-2-аллилоксибензойную к-ту, т. пл. 140° (разл.), при кипячении же 1 час 24,9 *г* II с р-ром 5,7 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH получают 4-ацетамино-2-аллилоксибензойную к-ту, т. пл. 150°. Аналогично получают из 30 *г* К-соединения 4-бензоиламино-2-оксибензойноэтилового эфира при 24-час. кипячении с 16 *г* *н*-C_3H_7Br в 300 *мл* *втор*-бутилового спирта 4-амино-2-*н*-пропоксибензойную к-ту, т. пл. 183° (разл.). Нагревают 100 *г* К-соединения I с 84 *г* *н*-C_4H_9Br 6 час. в автоклаве при 100°, извлекают этилацетатом 4-ацетамино-2-*н*-бутоксибензойнометиловый эфир (III), т. пл. 107°. Кипячением 53 *г* последнего с 45 *г* NaOH в 200 *мл* 80%-ного CH_3OH в течение 10 час. получают 4-амино-2-*н*-бутоксибензойную к-ту, т. пл. 169° (разл.), а при 2-час. кипячении 10 *г* III с 2,3 *г* KOH в 100 *мл* C_2H_5OH — 4-ацетамидо-2-*н*-бутоксибензойную к-ту. О. М.

51319 П. **Полиметилениминоэтиловые эфиры дифенилуксусной и бензиловой кислот, их соли и способ их получения. Блик** (Polymethyleneiminoethyl esters of diphenylacetic and benzilic acids, salts thereof and preparation thereof. Blicke Frederick F.) [Regents of the University of Michigan]. Пат. США 2735847, 21.02.56

Эфиры общей ф-лы: $(C_6H_5)_2CRCOOCH_2CH_2NCH_2CH_2(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2$ (R — H, OH; $n = 1$—3) и их растворимые в воде нетоксичные соли получают: а) р-цией

$(C_6H_5)_2CRCOOH$ (I) с β-(1-гексаметиленимино)-этанолом (II), β-(1-гептаметиленимино)-этанолом (III), β-(1-октаметиленимино)-этанолом (IV) в присутствии минер. к-ты, напр. H_2SO_4, взятой в кол-ве, большем, чем требуется для нейтр-ции алкамина; б) нагреванием I с β-(1-гексаметиленимино)-этилгалоидидом (V), β-(1-гептаметиленимино)-этилгалоидидом (VI), β-(1-октаметиленимино)-этилгалоидидом (VII) (галоид — Cl, Br); в) р-цией солей **I** с **V**, **VI**, **VII**; г) взаимодействием дифенилацилхлорида или дифенилацетилбромида с II, III, IV. К 119 *г* гексаметиленимина в 100 *мл* бензола при 100° прикапывают 40,3 *г* этиленхлоргидрина. После 16 час. кипячения охлаждают и обрабатывают 25 *г* NaOH в 75 *мл* воды, получают 65,5 *г* (91,5%) II, т. кип. 111°/23 *мм*, и 51 *г* непрореагировавшего имина. Из 41,5 *г* $SOCl_2$ в 25 *мл* бензола и 40 *г* II в 25 *мл* бензола получают 50,8 *г* 91,5%) хлоргидрата β-(1-гексаметиленимино)-хлорида (VIII), т. пл. 208—209° (из *изо*-C_3H_7OH). Выделяют из 6 *г* VIII основание и в эфирном р-ре соединяют с 4,2 *г* I (R — H) в 75 *мл* *изо*-C_3H_7OH, р-ритель отгоняют до 80° в парах, и кипятят 10 час. Выделяют 6,8 *г* (91%) хлоргидрата эфира I (R — H) и II, т. пл. 142—143° (из *изо*-C_3H_7OH). Из 6 *г* VIII и 4 *г* I (R — OH) аналогично получают 6,9 *г* (88,5%) хлоргидрата эфира I (R — OH) и II, т. пл. 159—161°. К 7,9 *г* III, приготовленному аналогично II, в 10 *мл* бензола прикладывают 12,8 *г* хлорангидрида I (R — H) в 10 *мл* бензола, после 12 час. кипячения и последующей обработки получают 7,4 *г* эфира I (R — H) и III, т. кип. 213—215°/1,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 134,5—137°; бромметилат, т. пл. 155—159° (из метилэтилкетона + эф.). Смесь из 10,6 *г* хлоргидрата β-(1-гептаметиленимино)-этилхлорида, 150 *мл* изопропилхлорида и 26,6 *г* K-соли I (R — OH) кипятят 48 час. при перемешивании и отфильтровывают. Из фильтрата осаждают р-ром HCl в эфире хлоргидрат эфира III и I (R — OH), после перекристаллизации из этанол + этилацетат + эфир 8,1 *г*, т. пл. 172—175° (разл.); бромметилат, т. пл. 179—180° (разл.). 10,4 *г* IV, приготовленного аналогично II, в 20 *мл* бензола обрабатывают 12,7 *г* хлорангидрида I (R — H) в 30 *мл* бензола. Получают 15,3 *г* эфира IV и I (R — H), т. пл. 117—119°; бромметилат, т. пл. 133—134°. К р-ру 11,3 *г* хлоргидрата-β-(1-октаметиленимино)-этилхлорида в эфире прикапывают 12,5 *г* I (R—OH) в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH, кипятят 12 час., фильтруют и к фильтрату прибавляют сухой эфир, выделяют 17,2 *г* хлоргидрата эфира IV и I (R—OH), т. пл. 165—166,5°; бромметилат, т. пл. 179—180° (разл.). Соединения эти обладают фармакодинамич. активностью, в частности противоспастической. О. Магидсон

51320 П. Способ получения чистой никотиновой кислоты (Process for the manufacture of pure nicotinic acid) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 714664, 1.09.54

Чистую никотиновую к-ту (I), получают, подвергая смесь, содержащую I, азеотропной перегонке с инертным р-рителем и выделяя чистую I из смеси с инертным р-рителем. Подходящими р-рителями являются: тетралин, дифенил, дифенилоксид или их смесь. Для очистки можно применять продукт, содержащий I и образовавшийся при термич. обработке соединения, способного давать I, напр., хинолиновой или изоцинхомероновой к-т. Описаны примеры перегонки смеси I, дифенила и дифенилоксида, а также получения I нагреванием хинолиновой и изоцинхомероновой к-т, смешанных с дифенилом и дифенилоксидом при 130° и 210—230° с последующей азеотропной перегонкой. О. Магидсон

51321 П. Способ получения дизамещенных амидов никотиновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen disubstituierten Nicotinsäureamids) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 297708—297720, 1.06.54

Указанные амиды никотиновой к-ты (I) обладают спазматич. действием. N-(1,2-дифенилэтил)-N-(диметиламиноэтил)-I, т. кип. 230—240°/0,1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 164—165°, получают декарбоксилированием соединения ф-лы II при нагревании; II получают р-цией ангидрида хинолиновой к-ты с N-(1,2-дифенилэтил)-N-диметиламиноэтиламином.

$$N{=}C(COOH){-}C[CON(C_6H_5CH_2CHC_6H_5)(CH_2CH_2N(CH_3)_2)]{=}CHCH{=}CH \quad (II).$$

Аналогично получают: N-(1,2-дифенилэтил)-N-диметиламинопропил)-I, т. кип. 215—225°/0,05 *мм*; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(диэтиламинопропил)-I; т. кип. 235—240°/0,15 *мм*; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2-пирролидинэтил)-I, т. кип. 245—250°/0,08 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 188—190°; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(3-пирролидинпропил)-I, т. кип. 250—255°/0,08 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 127—130°; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2-пиперидинэтил)-I, т. кип. 250—260°/0,08 *мм*; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2-морфолинэтил)-I, т. кип. 280—290°/0,08 *мм*; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N′-метил-N′-*н*-бутиламиноэтил)-I; N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N′-диизопропиламиноэтил)-I; N-(1,2-дифенилэтил)- N-(N′-диизопропиламинопропил)-I; N-(1,2-дифенилэтил)- N-(β-2,6-диметилпиперидинэтил)-I и N-(1,2-дифенилэтил)-N-(γ-2,6-диметилпиперидинпропил)-I. Ю. Вендельштейн

51322 П. Амиды хлорфентиазинкарбоновой кислоты. Кьюсик, Циммерман (Chlorophenothiazinecarboxamides. Cusic John W., Zimmermann Markus) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2776971, 8.01.57

Синтезирован ряд производных фентиазина, имеющих заместители в ядре (Cl или F) и группу —CONH—A—NR′R″ при N-атоме цикла [A — 2-х валентный насыщ. алкилен (C ⩾2), NR′R″ — диалкиламино- или N-содержащий гетероциклич. радикал]. Постепенно добавляют C_5H_5N 32 (кол-ва приведены в частях) к смеси 2-хлорфентиазина 60 в толуоле 500 и $COCl_2$ 40 в толуоле 100, перемешивают при ~ 20° в течение 1,5 часа (т-ра поднимается до 80°), снижают т-ру до ~ 20°, добавляют 20 $COCl_2$ в толуоле 50, медленно добавляют C_5H_5N 16, выдерживают смесь при ~ 20° в течение 2 час., постепенно нагревают и выдерживают в течение 2 час. при 110°, выливают смесь в ледяную воду, промывают органич. слой водой, сушат $CaCl_2$, упаривают до 525 ч. и получают р-р 2-хлор-10-хлорформилфентиазина (I). К полученному р-ру добавляют N,N-диметилэтилендиамина 37, нагревают в течение 2 час., охлаждают, экстрагируют разб. HCl, обрабатывают водн. р-ром NaOH до щел. р-ции, экстрагируют эфиром, сушат эфирную вытяжку безводн. Na_2SO_4, фильтруют, отгоняют эфир и кристаллизацией остатка из этанола-бензола и этанола-эфира получают 2-хлорпроизводное фентиазина, в котором A—CH_2CH_2, NR′R″ — $N(CH_3)_2$, хлоргидрат, т. пл. 200—201° (из $CH_3COOC_2H_5$-C_2H_5OH). При р-циях I с другими аминами получены следующие 2-хлорфентиазины (приводятся A, NR′R″ и т-ра плавления HCl-соли): $(CH_2)_3$, диаметиламино-, 176—177°; $(CH_2)_2$, диэтиламино-, 200—201°; $(CH_2)_3$, диэтиламино-, 184—185°; $(CH_2)_3$, пиперидино-, 188—190°; $(CH_2)_2$, морфолино-, 192—193°. Из 3-хлор-10-хлорформилфентиазина получен соответствующий амид 3-хлорфентиазина (A — изопропил, NR′R″ — пирролидино-). Фторфентиазины (напр., 2-фтор-) получались декарбоксилированием N-фенил-4-фторантраниловой к-ты при 270° и р-цией выделенного *м*-фтордифениламина (т. кип. 70°/0,05 *мм*) с S и небольшой добавкой J при 180—195°; 2-фторфентиазин, т. пл. 200—201°, аналогично получался 3-фторфентиазин, т. пл. ~ 176—177°. Приведе-

ны также полученные из этих соединений по описанной выше методике замещ. 2-фтор- и 3-фторфентиазин-N-карбоксиамиды без указания констант. В отличие от негалоидированных амидов подобного строения полученные в-ва являются ценными в фармакологич. отношении; соли амидов нетоксичны. Ю. Кругляк

51323 П. Алкильные эфиры 1-алкил-4-циклогексилпиперидин-4-карбоновой к-ты и их синтез. Лукас (Alkyl-1-alkyl-4-cyclohexylpiperidine-4-carboxylates and their synthesis. Lucas Philip) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2741619, 10.04.56

Указанные эфиры, обладающие болеутоляющим действием (алкилы содержат 1—6 атомов С) и их соли с к-тами получают гидрированием под давлением при нагревании в присутствии скелетного Ni низших алкильных эфиров 1-(низший алкил)-4-фенилпиперидин-4-карбоновых к-т. В частности, патентуется этиловый эфир 1-метил-4-циклогексилпиперидин-4-карбоновой к-ты (I) и хлоргидрат I: Примеры: К р-ру 49,4 *г* этилового эфира 1-метил-4-фенилпиперидин-4-карбоновой к-ты в 200 *мл* спирта прибавляют 10 *г* скелетного Ni, смоченного спиртом, и обрабатывают 14 час. H_2 при 170° и 161 *ат*; получают 29 *г* I, т. кип. 102—105°/0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 213—214° (разл.); последний растворяют в воде, обрабатывают р-ром NH_3, осадок фильтруют, промывают водой и сушат в вакууме над P_2O_5, получая основание I; т. пл. 46—48°. Аналогично получают хлоргидраты метилового эфира 1-*н*-гексил-4-циклогексилпиперидин-4-карбоновой к-ты, изобутиловый эфир 1-*изо*-бутил-4-циклогексилпиперидин-4-карбоновой к-ты и *н*-гексиловый эфир 1-этил-4-циклогексилпиперидин-4-карбоновой к-ты, а из хлоргидратов — свободные основания. Ю. В.

51324 П. Получение циклооктанон-2-уксусной кислоты. Шлихтинг, Шёйерер (Verfahren zur Herstellung von 1-Ketocyclooktyl-2-essigsäure. Schlichting Otto, Scheuerer Günter) [Badische Anilin — & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1000808, 27.06.57

2-*Трет*-аминометилциклооктаноны-1, легко получаемые р-цией Манниха из циклооктанона, переводят в соли или четвертичные аммониевые основания, которые в водн. или водно-спирт. р-ре при 50—80° действием избытка KCN или NaCN превращают в 2-(цианометил)-циклооктанон-(I), а получающийся в свободном виде соответствующий третичный амин улавливают разб. к-той, если он летуч, или выделяют фракционированной перегонкой реакционной массы. Полученный I омыляют нагреванием с водн. щелочью, выделяя после нейтр-ции полученного р-ра HCl или H_2SO_4 циклооктанон-2-уксусную к-ту (II). 146 ч. йодметилата 2-диметиламинометилциклооктанона-1 (III) (т. пл. 182—184°) вносят при перемешивании в р-р 66 ч. NaCN в 1320 ч. воды, натревают р-р ~ 1,5 часа при 65—70°, при этом улетучивается $N(CH_3)_3$ и I выпадает в виде масла. Смесь охлаждают, масло отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром, эфирный слой присоединяют к маслу, сушат Na_2SO_4 и остаток после удаления р-рителя перегоняют. Получают 68 ч. I, т. кип. 106—107°/0,3 *мм*; семикарбазон I — т. пл. 127—128°. 68 ч. I, 1,115 ч. KOH в 460 ч. воды кипятят 7—8 час., смесь экстрагируют эфиром, водно-щел. слой подкисляют HCl (по конго), отделяют масло, водн. слой экстрагируют эфиром, присоединяют экстракт к маслу, сушат Na_2SO_4, р-ритель удаляют, получают 67 ч. II, т. пл. 71—72° (из циклогексана), фенилгидразон II, т. пл. 109—110° (с разл.). Аналогично из 97 ч. 2-триметиламмонийметилциклооктанон-1-метилсульфата (т. пл. 99°) и 48 ч. NaCN в 950 ч. воды получают 36 ч. I и из него 36 ч. II. Из 44 ч. хлоргидрата III, т. пл. 138—139° (разл.) (приготовлен пропусканием сухого HCl в р-р 40 ч. III в абс. сп. при охлаждении и осаждением эф.) и 30 ч. NaCN в 600 ч. воды получают 18 ч. II. Из 108 ч. йодметилата 2-пиперидино метилциклооктанона-1 (т. пл. 126—128°) и 45 ч. NaCN в 900 ч. воды получают 30 ч. II. II и водорастворимые соли II обладают желчегонным действием. В. Оноприенко

51325 П. Серусодержащие производные барбитуровой кислоты. Цима, Вердер (Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Abkömmlingen der Barbitursäure. Zima Otto, Werder Fritz von) [Emanuel Merck offene Handelsgesellschaft]. Пат. ФРГ 946804, 9.08.56

Соединения общей ф-лы: CO—CRRCONR—CY—NR (кольцо замкнуто связью между первой группой CO и последней группой NR)

(один R $CH_3SCH_2CH_2$—, остальные R—H, аралкил, арил, насыщ. или ненасыщ. алкил, азот- или галоидсодержащий остаток, Y — O,S) получают конденсацией замещ. малоновых к-т, а также их эфиров, амидов, нитрилов, галоидангидридов с замещ. мочевиной (М), причем один из компонентов р-ции содержит группу $CH_3SCH_2CH_2$—; или в барбитуровую к-ту, содержащую ⩾ 1 способного замещаться H, вводят группу $CH_3SCH_2CH_2$— (в дальнейшем БК — барбитуровая к-та). Обрабатывают при 70° 160 *г* малонового эфира в р-ре 23 *г* Na в 460 *мл* абс. спирта, 116 *г* β-метилмеркаптоэтилхлоридом (I) в течение 6 час. Выделяют β-метилмеркаптоэтилмалоновый диэтиловый эфир (II), т. кип. 153—154°/13 *мм*. Нагревают 80 *г* II в р-ре 7,85 *г* Na в 160 *мл* абс. спирта с 41 *г* C_2H_5Br при <55° в течение 6 час., причем каждые 2 часа через холодильник прибавляют по 5 *г* C_2H_5Br. Получают этил-II (III), т. кип. 120—122°/0,8 *мм*; 60 *г* III с 20,6 *г* мочевины (М) в р-ре 15,8 *г* Na в 320 *мл* абс. спирта 6 час. при кипении, дают 5-β-метилмеркаптоэтил-5-этил-БК, т. пл. 114—115°. Из II и I в среде алкоголята Na при 75° получают ди-β-метилмеркаптоэтил)-малоновый диэтиловый эфир (IV), т. кип. 148—150°/0,3 *мм*, а из него — 5,5-ди-(β-метилмеркаптоэтил)-БК, т. пл. 128°. Аналогично получают 5-β-метилмеркаптоэтил-БК, т. пл. 147°, которая при обработке $C_6H_5CH_2Cl$ в р-ре алкоголята Na образует β-метилмеркаптоэтилбензилмалоновый диэтиловый эфир, т. кип. 160—163°/0,4 *мм*, а из него 5-β-метилмеркаптоэтил-5-бензил-БК, т. пл. 184°. Растворяют 100 *г* Δ^1-циклогексенилциануксусноэтилового эфира в р-ре 11,9 *г* Na в 238 *мл* абс. спирта, прибавляют при 70—75° 60 *г* I, кипятят при перемешивании 6 час., выделяют β-метилмеркаптоэтил-Δ^1-циклогексенилциануксусноэтиловый эфир, т. кип. 142—145°/0,4 *мм* (V). Смешивают 74,7 *г* сухого гуанидинкарбоната в 168 *мл* бензола с р-ром 12,1 *г* Na в 168 *мл* CH_3OH и кипятят при перемешивании 4 часа, затем в течение 30 мин. вносят 61 *г* V и смесь кипятят еще 2 часа. По охлаждении отделяют β-метилмеркаптоэтил-Δ^1-циклогексенилцианацетилгуанидин (VI), т. пл. 251° (из воды). Кипятят 10 *г* VI с 100 *мл* 20%-ной H_2SO_4 2,5 часа. По охлаждении отделяют осадок, фильтрат при охлаждении льдом доводят 32%-ным р-ром NaOH до pH 6,5—7, выпавший продукт отделяют, соединяют с предыдущим и получают 5-β-метилмеркаптоэтил-5-Δ^1-циклогексенил-БК, т. пл. 161° (из бзл.). Описано получение из II и тио-М с этилатом Na 5-β-метилмеркаптоэтил-5-этил-2-тио-БК, т. пл. 126°; из III и метил-М — 5-β-меркаптоэтил-5-этил-3-метил-БК, т. пл. 74—76°; из IV и метил-М — 5,5-ди-(β-метилмеркаптоэтил)-3-метил-БК, т. пл. 119°; из IV и тио-М — 5,5-ди-(β-метилмеркаптоэтил)-2-тио-БК, т. пл. 162°; из Na-фенилмалонового эфира и I получают фенил-β-меркаптоэтилмалоновый эфир, т. кип. 170—172°/0,4 *мм*, который с М образует 5-фенил-5-β-метилмеркаптоэтил-БК, т. пл. 151°. Растворяют 50 *г* Na-5,5-диэтил-БК в 250 *мл* 50%-ного спирта при 80° и прибавляют постепенно 40,3 *г* I, после 3 час. кипячения, отфильтровывают

NaCl, сгущают в вакууме, остаток растирают в 150 *мл* 1 н. NaOH, фильтруют, перекристаллизовывают из 50%-ного ацетона и получают 5,5-диэтил-1,3-*бис*-β-метилтиоэтил-БК. Из щел. фильтрата выделяют 5,5-диэтил-3-β-метилтиоэтил-БК, т. пл. 96°. Описаны также: 5-этил-5-фенил-β-метилтиоэтил-БК, т. пл. 103°; 5,5-диаллил-3-β-метилтиоэтил-БК, т. пл. 58°; 3,5-*бис*-β-метилтиоэтил-5-этил-БК, т. пл. 72°; 5,5-ди-*н*-пропил-3-β-метилтиоэтил-БК, т. пл. 81°; 3,5-*бис*-β-метилтиоэтил-5-Δ[1]-циклогексенил-БК, т. пл. 79°. Соединения эти — снотворные препараты для кратковременного сна и усыпляющего действия.

О. Магидсон

51326 П. Синтез 1-бензамидо-1-фенил-3-пиперидинопропана. Паланд (Synthesis of 1-benzamido-1-phenyl-3-piperidinopropane. Pohland Albert) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2778835, 22.01.57

1-Бензамидо-1-фенил-3-пиперидинопропан (I), применяющийся в качестве местного анестетика, получают р-цией 1-фенил-3-пиперидинопропанола (II) и бензонитрила (III) в присутствии избытка конц. H_2SO_4 при 30—100°. К смеси 29,2 *г* **II** и 10,3 *г* **III** при перемешивании и охлаждении постепенно добавляют 18 *мл* конц. H_2SO_4 (т-ра смеси 50—60°), перемешивают 1 час, выливают на лед, экстрагируют примеси, подщелачивают р-ром NaOH и экстрагируют **I**. При пропускании через экстракт тока сухого HCl выпадает хлоргидрат **I**, выход 12,4 *г*, т. пл. 186—188° (из CH_3OH-$CH_3COOC_2H_5$), из которого обычным путем получают **I**, т. пл. 111—112°.

В. Черкаев

51327 П. Способ получения производных 2,4-диамино-5-бензилпиримидина. Хитчингс, Фалко (Verfahren zur Herstellung von 2,4-Diamino-5-benzylpyrimidinabkömmlingen. Hitchings George H., Falco Elviro A.) [The Wellcome Foundation Ltd]. Пат. ФРГ 943706, 1.06.56

Указанные производные 2,4-диамино-5-бензилпиримидина ф-лы $NH_2C{=}NC(NH_2){=}NCH{=}C{-}CH_2C_6HR^1R^2R^3R^4$ (I), где R^1 — OCH_3 или OC_2H_5, R^2 — OC_2H_5, Cl или Br, R^3 и R^4 — H, OCH_3, OC_2H_5, Cl или Br, получают по схемам: а) $R^5CH_2CH_2COOR^6$ (II) (R^5 — указанный в **I** бензильный радикал) → $R^5CH_2CH(CHO){-}COOR^6$ (**III**); **III** + $(H_2N)_2C{=}NH$ (**IV**) → 4-оксианалог **I** (**V**) → 4-хлораналог **I** (**VI**) → **I**; б) $R^5CH_2CH_2CN \rightarrow R^5CH_2{-}C({=}CHOH){-}CN \rightarrow R^5CH_2C({=}CHOCH_3)CN$ (**VII**); **VII** + **IV** → **I**. Смесь 162 *г* 3,4-диметокси-5-бромкоричной к-ты (**VIII**), 1,5 *л* спирта и 3 *мл* H_2SO_4 кипятят 15 час.; получают этиловый эфир **VIII** (**IX**), выход 150 *г*. Р-р 40 *г* **IX** в 150 *мл* спирта гидрируют над 10 *г* скелетного Ni; получают **II** (R^5 — 3,4-диметокси-5-бромфенил, R^6 — C_2H_5) (**IIa**), т. кип. 205—210°/10 *мм*. К 30 *г* Na в 1 *л* абс. эфира прибавляют смесь 150 *г* **IIa** и 150 *мл* $HCOOC_2H_5$ и оставляют на 48 час.; в полученный таким образом р-р **III** фильтруют р-р **IV**, приготовленный р-цией 62,5 *г* хлоргидрата **IV** в ~300 *мл* спирта с C_2H_5ONa (из 15 *г* Na и 300 *мл* спирта), отгоняют эфир, кипятят 16 час., выливают в 3 *л* воды, нейтрализуют CH_3COOH, подщелачивают NH_4OH до pH ~ 8 и оставляют на ~12 час.; получают **V** (R' — 3-CH_3O, R^2 — 4-CH_3O, R^3 — 5-Br, R^4 — H) (**Va**), т. пл. 238—240° (из сп.). Аналогично получают следующие **V** (указаны R', R^2, R^3 и R^4): 2-CH_3O, 5-Cl, H, H (**Vб**), т. пл. 278—284°; 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, H, H (**Vв**); 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, 5-Br, H (**Vг**); 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, 5-Br, *x*-Cl (**Vд**); 3-CH_3O, 4-CH_3O, 5-Cl, H) (**Ve**). Смесь 300 *мл* $POCl_3$, 10 *г* PCl_5 и 55 *г* **Va** кипятят 30 мин., отгоняют $POCl_3$, остаток выливают на 1 *кг* льда, подщелачивают конц. NH_4OH до pH 9 и оставляют на несколько часов, поддерживая pH на уровне 9 (периодич. прибавлением NH_4OH); получают **VI** (R' — 3-CH_3O, R^2 — 4-CH_3O, R^3 — 5-Br, R^4 — H) (**VIa**). Смесь неочищ. **VIa** с 500 *мл* спирт. р-ра NH_3 (насыщ. при 0°) нагревают в автоклаве 16 час. при 155°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в смеси 30 *мл* лед. CH_3COOH и 500 *мл* воды и подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH до pH 9—10; получают **I** (R' — 3-CH_3O, R^2 — 4-CH_3O, R^3 — 5-Br, R^4 — H), т. пл. 201—202° (из сп.). Аналогично из **Vб** — **Ve** получают следующие **I** (указаны R', R^2, R^3, R^4, т-ра плавления в °C): 2-CH_3O, 5-Cl, H, H, 169—171 (из сп.); 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, H, H, 197—198 (из сп.); 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, 5-Br, H, 193—203; 3-C_2H_5O, 4-CH_3O, 5-Br, *x*-Cl, 240 (хлоргидрат, разл.); 3-CH_3O, 4-CH_3O, 5-Cl, H, 188—189 (из CH_3OH). Препараты обладают антибактериальными свойствами.

А. Травин

51328 П. Диалкиламиноимидазолины и их получение. Кейн (Dialkylaminoimidazoline compounds and their preparation. Cain Cornelius K.) [McNeil Lab., Inc.]. Пат. США 2742481, 17.04.56

2-Диэтиламиноимидазолин (I) получают р-цией 2-алкилмеркаптоимидазолина (II) (или его солей) с $(C_2H_5)_2NH$ (III) и соли **I** с органич. и неорганич. к-тами. Смесь 24 *г* йодгидрата **II** (алкил-CH_3) и 15 *г* **III** кипятят 16 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают CH_2Cl_2 и упаривают. К р-ру полученного таким образом неочищ. **I** в CH_3OH прибавляют 8 *г* фумаровой к-ты и обрабатывают эфиром; получают фумарат **I**, т. пл. 160—162,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Препараты обладают гипотенсивными свойствами. А. Травин

51329 П. Получение 2-алкил (или арил)-4-оксиметил-5-*п*-нитрофенил-Δ²-*транс*-оксазолина. Икикума Сусуму, Акиясу Рётаро [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 7228, 4.11.54

См. РЖХим, 1955, 55241.

51330 П. Способ получения производных хинолина (Procédé de production de dérivés de la quinoléine) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1108131, 9.01.56

Патентуемые новые производные 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (I) — 6-метил-5 (или 7)-галоид-I (замещ. при N аминоалкилами, причем конечная NH_2 может быть первичной, вторичной или третичной) активны при лечении заболеваний, вызываемых *Schistosoma haematobium* и *Schistosoma mansoni*. Характерным для терапевтич. свойств этих соединений является наличие CH_3 в положении 6 и атома галоида (предпочтительно Cl) в положении 5 или 7. Указанные в-ва получают: а) р-цией 6-метил-5 (или 7)-галоид-I или их продуктов замещения (ПЗ) с реакционноспособными эфирами аминоспиртов или с самими аминоспиртами в присутствии конденсирующих в-в, б) синтезом (по ступеням) радикала алкиламина в названных соединениях, содержащих у атома N хинолинового ядра алкил или ацил, замещ. реакционноспособными радикалами, одним из следующих способов: 1) р-цией 6-метил-5 (или 7)-галоид-I с спиртами или их реакционноспособными эфирами, содержащими OH или атом галоида, и последующим превращением в NH_2; 2) присоединением к 6-метил-5 (или 7)-I или их ПЗ ненасыщ. соединений, содержащих группу, способную превращаться в NH_2 (напр., акрилонитрила) и превращением в NH_2 (напр., восстановлением нитрила) с последующим алкилированием образующейся NH_2; 3) превращением 6-метил-5 (или 7)-галоид-I или их ПЗ в замещ. N-ацильные соединения и восстановлением последних в аминоалкилы после замены реакционноспособного заместителя первичной или замещ. NH_2, в) 6-метил-5 (или 7)-галоид-I или их ПЗ у атома N ядра превращают в замещ. ациламиноалкилы и восстанавливают ацил в алкил, или ацил элиминируют после предварительного алкилирования, г) превращением 6-метил-5 (или 7)-галоид-I или их ПЗ в N-аминоацильные соединения и восстановлением последних в соответствующие аминоалкилы, д) в 6-ме-

тил-I, замещ. при атоме N аминоалкилом и содержащих в положениях 5 или 7 вместо атома галоида группу, способную превращаться в последний, эту группу превращают в атом галоида. Примеры: А) Смесь 90,8 *г* 6-метил-5-хлор-I и 67,8 *г* диэтиламиноэтилхлорида нагревают на масляной бане 1 час при размешивании, масло растворяют в воде, непрореагировавшие исходные в-ва извлекают эфиром, 6-метил-5-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I осаждают из водн. р-ра подщелачиванием и перегоняют при 182—183°/4 *мм*, после чего превращают обработкой спирт. р-ром HCl в хлоргидрат, т. пл. 191—192° (из сп.). Исходный 6-метил-5-хлор-I (т. кип. 155—158°/11 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 216—217°, пикрат, т. пл. 145—145,5°) получают превращением 6-метиламинохинолина (по Зандмейеру) в 6-метил-5-хлорхинолин, т. кип. 109—110°/2,5 *мм*, т. пл. 45—46°, хлоргидрат, т. пл. 225—226° (разл.), пикрат, т. пл. 206—207°, и последующим гидрированием в CH_3OH при 70—80° и 50 *ати* в присутствии скелетного Ni. Б) Аналогично получают 6-метил-7-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I, т. кип. 169—171°/3,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 190—191°; исходный 6-метил-7-хлор-I, т. кип. 128—129°/3 *мм*, т. пл. 77—77,5°, хлоргидрат, т. пл. 226—227°, получают превращением 2-хлор-4-аминотолуола (по Скраупу) в смесь 6-метил-5- и 7-хлорхинолинов, разделением пикратов последних кристаллизацией из спирта, выделением из пикрата чистого 6-метил-7-хлорхинолина, т. кип. 120—122°/3,5 *мм*, т. пл. 75—76°, хлоргидрат, т. пл. 202—203°, пикрат, т. пл. > 260°, и гидрированием последнего. Г) Аналогично из смеси 6-метил-5 и 7-хлор-I, т. кип. 125—129°/2,5 *мм*, получена смесь 6-метил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I, т. кип. 171—174°/2,5 *мм*, т. пл. 166—167°, хлоргидрат, т. пл. 161—162° (в дальнейшем **Ia** = 6-метил-5- и 7-хлор); смесь Ia-N-β-диэтиламиноизопропил-I, т. кип. 170—172°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 166°; смесь Ia-N-β-диметиламиноизопропил-I, т. кип. 167—169°/2,5 *мм*; смесь Ia-N-β-дибутиламиноэтил-I, т. кип. 200—202°/2,5 *мм*; смесь Ia-N-β-пирролидинэтил-I, т. кип. 196—197°/3,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 165—166°; смесь Ia-N-β-пиперидинэтил-I, т. кип. 204—205°/3,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 249—250°; смесь Ia-N-β-гексагидроанилиноэтил-I, т. кип. 177—181° в вакууме (Hg-насоса), хлоргидрат, т. пл. 202°; смесь Ia-N-β-гексагидро-*о*-толуидиноэтил-I, т. кип. 185° в вакууме (Hg-насоса), хлоргидрат, т. пл. 175°. Другими способами, указанными выше, получены: смесь Ia-N-β-метиламиноэтил-I, т. кип. 163—164°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 176°; смесь Ia-N-β-этиламиноэтил-I, т. кип. 170—172°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 180—181°; смесь Ia-N-β-пропиламиноэтил-I, т. кип. 170—172°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 175°; смесь Ia-N-β-бутиламиноэтил-I, т. кип. 178—179°/2,5 *мм*, хлоргидрат, 187—188°; смесь Ia-N-β-оксиэтиламиноэтил-I, т. кип. 199—201°/0,6 *мм*, т. пл. 98—99°, хлоргидрат, т. пл. 120°; смесь Ia-N-β-диоксиэтиламиноэтил-I, т. кип. 244—246°/0,7 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 126°; смесь Ia-N-β-аллиламиноэтил-I, т. кип. 178—179°/2 5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 149°; смесь Ia-N-β-хлорэтил-I, т. кип. 173—176°/2 *мм*; смесь Ia-N-δ-фталимино-*н*-бутил-I, т. пл. 105°; смесь Ia-N-δ-амино-*н*-бутил-I, т. кип. 179—181°/2,5 *мм*; смесь Ia-N-γ-изопропиламинопропил-I, т. кип. 181—184°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 168—169°; смесь Ia-N-аминопропил-I, т. кип. 174—175°/1,5 *мм*; смесь Ia-N-β-цианэтил-I, т. кип. 184—185°/2 *мм*; смесь 6-метил-5-хлор-N-γ-бензолсульфониламинопропил-I, т. пл. 143°; 6-метил-5-хлор-N-γ-(этилбензолсульфонил)-аминопропил-I, т. пл. 114—115°; 6-метил-5-хлор-N-γ-этиламинопропил I, т. кип. 186°/3,5 *мм*, хлоргидрат, 167—168°; 6-метил-5-хлор-N-γ-аминопропил-I, т. кип. 159—161°/0,25 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 182—183°; 6-метил-5-хлор-N-γ-ацетаминопропил-I, т. кип. 232—235°/0,3 *мм*; 6-метил-5-хлор-N-β-бутиламиноэтил-I, т. кип. 186—187°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 213°; 6-метил-5-хлор-N-γ-этиламинопропил-I, т. кип. 176°/2,75 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 167—168°; 6-метил-5-хлор-N-бутиламиноацето-I, т. пл. 68—69°; смесь 2,6-диметил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I, т. кип. 175—178°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 137—138° (в дальнейшем **Iб** = 2,6-диметил-5 и 7-хлор); смесь Iб-N-β-*н*-дибутиламиноэтил-I, т. кип. 203—206°/3 *мм*; смесь Iб-N-β-диэтиламиноизопропил-I, т. кип. 170—171°/2 *мм*; смесь Iб-N-β-гексаметилениминоэтил-I, т. кип. 200—202°/2 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 195—196°; смесь Iб-N-β-пирролидинэтил-I, т. кип. 188—192°/2 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 166°, цитрат, т. пл. 131—132° (разл.), малеинат, т. пл. 143—144°; смесь Iб-I, т. кип. 121—123°/2 *мм*, т. пл. 175—177° (после перекристаллизации из сп. 192—197°, с преобладанием одного из изомеров); смесь Iб-N-β-(оксиэтилэтил)-аминоэтил-I, т. кип. 190—191°/0,2 *мм*; смесь Iб-N-β-(оксиэтилпропил)-аминоэтил-I, т. кип. 193—195°/0,1 *мм*; смесь Iб-N-β-(оксиэтилбутил)-аминоэтил-I, т. кип. 197—198°; смесь Iб-N-β-(2-оксипропилэтил)-аминоэтил-I, т. кип. 198—200°/0,35 *мм*; смесь Iб-N-β-(2-оксипропилпропил)-аминоэтил-I, т. кип. 190°/0,2 *мм*; смесь Iб-N-β-(2-оксипропилбутил)-аминоэтил-I, т. кип. 191—193°/0,1 *мм*; смесь Iб-N-β-хлорэтил-I, т. кип. 146—149°/0,15 *мм*; смесь Iб-N-β-оксиэтил-I, т. кип. 186°/3 *мм*; смесь 4,6-диметил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I, т. кип. 177—178°/2 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 128—130°; смесь 4,6-диметил-5- и 7-хлор-N-β-диметиламиноизопропил, т. кип. 168—170°/3 *мм*; смесь 4,6-диметил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноизопропил-I, т. кип. 179—180°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 110—112°; смесь 4,6-диметил-5- и 7-хлор-I, т. кип. 135°/2,5 *мм*, т. пл. 90—90,5°; смесь 2,4,6-триметил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноэтил-I, т. кип. 180—182°/3,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 125—125,5°; смесь 2,4,6-триметил-5- и 7-хлор-N-β-пирролидинэтил-I, т. кип. 200—201°/4 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 138—140°; смесь 2,4,6-триметил-5- и 7-хлор-N-β-диэтиламиноизопропил-I, т. кип. 153—155°/0,25 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 123—124°; смесь 2,4,6-триметил-5- и 7-хлорхинолинов, т. кип. 138°/2 *мм*, т. пл. 84°; смесь 2,4,6-триметил-5- и 7-хлор-I, т. кип. 147—149°/4 *мм*, т. пл. 54—55° (из лигроина). Ю. Вендельштейн

51331 П. Процесс производства двойных солей 3,7-диметилксантина. Гергей (Process for the manufacture of 3,7-dimethyl-xanthine double salts. Gergely Gerhard) [Gerot Pharmazeutika Dipl. Ing. Dr. Walter Otto and Dr. Gerhard Gergely]. Пат. США 2776973, 8.01.57

Для получения 3,7-диметилксантинмагнийолеата (I), применяемого против артериосклероза, р-цию между 3,7-диметилксантином (II), MgO (III) и олеиновой к-той (IV) ведут без р-рителя или суспендирующей среды и без применения внешнего нагрева. Внесением тщательно смешанных 180 *г* II и 50—60 *г* III в 300—500 *г* IV получают I; р-ция инициируется прибавлением нескольких миллилитров воды; возможен иной порядок прибавления реагентов: в смесь 180 *г* II и 282,5 *г* IV вносят 40 *г* III. К. Смирнов

51332 П. Способ синтеза витамина А и получаемые при этом новые соединения. Коли, Бакстер, Уйслер (Procédé de synthèse de vitamine A et composés nouveaux obtenus dans la synthèse par ledit procédé. Cawley John D., Baxter James G., Weisler Leonard) [Eastman Kodak Co.]. Франц. пат. 1112676, 16.03.56

Продолжен синтез витамина А (I), который может быть проведен по схеме (R — 2,6,6-триметилциклогексенил-1, R′ — алкил): $RC{\equiv}CCOCH_3$ (II) → $RC{\equiv}C(CH_3)(OH)CH_2COOR'$ (III) → $RC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCOOR$ (IV) → $RC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCH_2OH$ (V) → $RC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCH{=}CHCOCH_3$ (VI) → $RC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCH{=}CC(CH_3)(OH)CH_2COOR'$ (VII) → $RC{\equiv}CC(CH_3){=}CHCH{=}$

$=CC(CH_3)=CHCOOR'$ (VIII) → $RC\equiv CC(CH_3)=CHCH=$ $=CC(CH_3)=CHCH_2OH$ (IX) → I. Начиная от V, синтез может быть осуществлен по другой схеме: V → $RC\equiv$ $\equiv CC(CH_3)=CHCHO$ (X) → $RC\equiv CC(CH_3)=CHCH=$ $=C(COOH)-C(CH_3)=CHCOOH$ (XI) → $RC\equiv CC(CH_3)=$ $=CHCH=CHC(CH_3)=CHCOOH$ (XII) → VIII → IX → I. Смесь 1,5 *г* II, 0,6 *г* Zn, 1,6 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ (XIII), 15 *мл* бензола и небольшого кол-ва $HgCl_2$ кипятят 1,5 часа, охлаждают и обрабатывают р-ром NH_4Cl; получают III ($R'-C_2H_5$) (IIIa), выход 2 *г*. К р-ру 2 *г* IIIa в 20 *мл* бензола прибавляют 2 *г* P_2O_5, нагревают 10 мин. при 70°, выливают в воду и извлекают эфиром; получают IV ($R'-C_2H_5$) (IVa). Р-р 1 *г* IVa в 20 *мл* абс. эфира обрабатывают 10 *мл* р-ра $LiAlH_4$; получают V. Смесь 1 *г* I, 1,5 *г* изопропилата Al, 20 *мл* бензола и 10 *мл* ацетона кипятят 20 час., обрабатывают разб. HCl и извлекают эфиром; получают VI. Из 0,77 *г* VI по р-ции Реформатского, как указано выше, получают VII ($R'-C_2H_5$) (VIIa), выход 1,1 *г*. Смесь 1,05 *г* VIIa, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6 *мг* $C_2H_5OSO_3H$ нагревают на водяной бане 30 сек., разбавляют водой и извлекают эфиром; получают VIII ($R'-C_2H_5$) (VIIIa), который очищают хроматографией на Al_2O_3; выход 0,6 *г*. Восстановлением 0,6 *г* VIIIa при помощи $LiAlH_4$ получают IX, выход 0,55 *г*. Р-р 0,2 *г* IX в 3 *мл* спирта гидрируют над $Pd/CaCO_3$ до поглощения 8 *мл* H_2; получают I. К р-ру 0,57 *г* V в 5 *мл* лигроина прибавляют 3 *г* MnO_2, оставляют на ~12 час. при ~20°, фильтруют и упаривают; получают X, выход 0,5 *г*. К р-ру 0,5 *г* X и 0,5 *г* диметилового эфира β-метилглутаконовой к-ты в 2 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 0,23 *г* KOH в 2,5 *мл* CH_3OH, оставляют на ~12 час. при ~20°, прибавляют р-р 0,5 *г* KOH в 14 *мл* воды и кипятят 30 мин.; получают XI, выход 0,4 *г*. Р-р 0,4 *г* XI в 7 *мл* лутидина, содержащего небольшое кол-во $(CH_3COO)_2Cu$ нагревают 1,5 часа при 125° и извлекают эфиром; получают XII, выход 0,3 *г*. К р-ру 0,3 *г* XII в 4 *мл* метилэтилкетона прибавляют 1 *г* CH_3J и 0,4 *г* безводн. K_2CO_3 и кипятят 2 часа; получают VIII ($R'-CH_3$) (VIIIб), выход 0,4 *г*. Из 0,4 *г* VIIIб при помощи $LiAlH_4$ получают IX, выход 0,38 *г*, который указанным выше образом превращают в I. А. Травин

51333 П. Кристаллические комплексы пентаенальдегида. Бентон, Робсон (Crystallizable pentaene aldehyde complexes. Benton Charles H., Robeson Charles D.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2765343, 2765344, 2.10.56

По пат. 2765343 получают кристаллич. комплексы 2,6-*транс-транс*-изомера, соответствующего витамину А пентаенальдегида (I) с фенолами (II) *м*-$RC_6H_4CH(R')$-C_6H_4R-*м* (II), где R — OH или алкоксирадикал, R' — H или алкил, и с резорцином (III), содержащим в положении 4 атом галоида. Избирательная способность I к подобному комплексообразованию позволяет отделять его от менее активных 2,6-*цис-цис*-, 2,6-*цис-транс*- и 2,6-*транс-цис*-изомеров. К р-ру 1,5 *г* II ($R-CH_3O$, R' — *изо*-C_3H_7) (IIa) в эфире прибавляют р-р смеси альдегидов, содержащей 2,9 *г* I, в 9 *мл* эфира и, после разбавления 18 *мл* петр. эфира, охлаждают до —20°; получают комплекс I с IIa молярного состава 2 : 1, т. пл. 78,4—80,4°. Применяя в качестве разбавителя CH_3OH (вместо петр. эф.) получают комплекс состава 1 : 1, т. пл. 80—82°. Аналогично получают комплекс I с II (R — OH, R' — *изо*-C_3H_7) состава 2 : 1, т. пл. 139,7—141,7°. К р-ру смеси альдегидов, содержащей 2,66 *г* I, в 10 *мл* эфира прибавляют 1,45 *г* 4-Cl-III (IV), нагревают, прибавляют 5 *мл* петр. эфира (т. кип. 40—60°), упаривают до небольшого объема и охлаждают до —20°; получают комплекс I с IV состава 2 : 1, т. пл. 67—68,4°. По пат. 2765344 получают подобные вышеуказанным комплексы I с III, α-нафтолом (V), β-нафтолом (VI), 2-фенилгидрохиноном (VII), фенолом (VIII), а также с 3-алкил-, 3-галоидо-, 4-галоидо-, 4-алкил-, 3,4-диалкил- и 3-алкил-4-галоидопроизводными VIII. Описанным выше способом получены комплексы I со следующими соединениями указанного типа (приведены т-ры плавления в °С): V, 60,7—62; VI, 50,1 (разл.); VII, 67—68,4; VIII, 76,3—78; 3-метил-VIII, 46,8—48; III, 83,8—85,6; 4-метил-VIII, 53,2—55,4; 3,4-диметил-VIII, 57—58,6; 4-хлор-3-метил-VIII 46,8—47,5; 3-бром-VIII, 42,2—44; 4-хлор-VIII, 42,5—43,2. А. Травин

51334 П. Стероидные соединения. Педерсон, Отт (Steroid compounds. Pederson Roymond, Ott Arnold C.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2752367, 26.06.56

Патентуется способ получения $\Delta^{4,22}$-3-кетостероидов (I) (в частности, производных 4,22-холестадиен-она-3, имеющих в положении 24 низший алифатич. радикал) по схеме: 3-ацилокси-5,6,22,23-тетрабромстероид → 3-окси-5,6,22,23-тетрабромстероид → 3-кето-5,6,22,23-татрабромстероид → I. Р-р 7,74 *г* 3-ацетокси-5,6,22,23-тетрабромстигмастана (II) в 225 *мл* бензола смешивают с 64 *мл* 0,4 н. р-ра HCl (газ) в абс. CH_3OH, оставляют на 100 час. при ~20°, отгоняют 205 *мл* р-рителя, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой и упаривают досуха; получают 5,6,22,23-тетрабромстигмастан-ол-3, выход 3,7 *г*. Последний растворяют в 100 *мл* бензола, обрабатывают 0,7 *г* CrO_3 (1 час, при ~20°), прибавляют 5 *мл* спирта, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой до нейтр. р-ции, высушивают Na_2SO_4, упаривают до ~50 *мл*, прибавляют 5 *г* Zn-пыли и 25 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 5 час. при ~20°, фильтрат промывают 1 н. H_2SO_4, р-ром $NaHCO_3$ и водой и упаривают; получают 4,22-стигмастадиен-он-3 (III), выход 68% (неочищ.), т. пл. 123—127° (из смеси этилацетат-CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +51° (хлф.). Синтез III осуществляют таким же образом из аналогов II, содержащих в положении 3 вместо ацетильного радикала другой ацильный остаток. Аналогично из 3-ацетокси-5,6,22,23-тетрабром-(брассика-, халина- и порифера)-станов получают соответственно 4,22-брассикастадиен-он-3, 4,22-халинастадиен-он-3 и 4,22-пориферастадиен-он-3. А. Травин

51335 П. Третичные амины стероидного ряда. Герр, Хейл (Tertiary amino steroid compounds. Herr Milton E., Heyl Frederick W.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2752338, 26.06.56

Патентуются производные 11-кето-(I) или 11β-окси-(II) 3,5,16-андростатриена, замещ. в положениях 3 и 17 остатками вторичных гетероциклич. аминов и 11β-окси-4-андростен-3,17-дион (III), получаемые по схеме: адреностерон (IV) + вторичный гетероциклич. амин → I → II → III. Смесь 3 *г* IV, 30 *мл* бензола, 3,25 *мл* пирролидина и 10 *мг* моногидрата 4-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 165 мин. с отделением воды, отгоняют в вакууме р-ритель, и остаток растирают с 50 *мл* CH_3OH; получают 3,17-ди-(N-пирролидил)-3,5,16-андростатриен-он-11 (Ia), выход 4,09 *г* (неочищ.), т. пл. 182—190° (из эф.). Р-р 4,09 *г* Ia в 100 *мл* безводн. тетрагидрофурана прибавляют за 5 мин. к смеси 2 *г* $LiAlH_4$ и 350 *мл* абс. эфира, кипятят 5 мин., охлаждают до ~0° и обрабатывают 5 *мл* воды; из эфирного слоя выделяют 3,17-ди- (N-пирролидил)- 3,5,16-андостатриен- ол- 11β (IIa). Аналогично получают I и II, замещ. в положениях 3 и 17 остатками пиперидина, морфолина и других гетероциклич. вторичных аминов. Смесь 4 *г* IIa, 16 *г* CH_3COONa, 20 *мл* воды, 10 *мл* лед. CH_3COOH и 200 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, упаривают в вакууме, остаток разбавляют водой, извлекают эфиром и CH_2Cl_2, объединенную вытяжку высушивают Na_2SO_4 и упаривают досуха; остаток (2,22 *г*, т. пл. 187—190°) растворяют в 80 *мл* бензола, пропускают через колонку с 55 *г* Al_2O_3 и последовательно вымывают 50 *мл* бен-

зола, 500 *мл* бензола с 10% ацетона, 500 *мл* бензола с 20% ацетона и 500 *мл* бензола с 50% ацетона, из второго и третьего элюатов выделяют III, выход 1,35 *г*, т. пл. 200° (из скеллисольва B); III получают аналогичным образом из других II. А. Травин

51336 П. **Получение 11β-окси-3,20-дикетальпрегненов.** Бернстейн, Литтелл (Preparation of 11β-hydroxy-3,20-di-ketal pregnenes. Bernstein Seymour, Littell Ruddy) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2737512, 6.03.56

Усовершенствованный способ превращения Δ^5-прегнен-17α,21-диол-3,11,20-триондиэтиленкеталя-3,20 (I) (диэтиленкеталя кортизона) в диэтиленкеталь гидрокортизона (II) обработкой I 5—20 *экв* $NaBH_4$ (причем кетогруппа в положении 11 восстанавливается в β-ОН-группу) в щел. среде при 20—100° в течение 5—60 час. (в зависимости от избытка боргидрида) в присутствии р-рителей, напр. тетрагидрофурана (III) и воды. Патентуемый способ дает выходы II, превышающие 90% теории, при образовании >1% дикеталя эпигидрокортизона (IV) в качестве побочного продукта. Примеры. (а). Смесь 1 *г* I, 40 *мл* III, 1,2 *г* $NaBH_4$, 3,3 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH и 4 *мл* воды кипятят 18 час., прибавляют 40 *мл* воды, III отгоняют в вакууме, водн. остаток экстрагируют 200 *мл* этилацетата, экстракт промывают трижды по 20 *мл* насыщ. водн. р-ра NaCl и 1 раз водой, обрабатывают безводн. $MgSO_4$ и активированным углем фильтруют, концентрируют в вакууме, остаток растворяют в 25 *мл* ацетона, прибавляют 15 *мл* петр. эфира, выпавшие кристаллы фильтруют и получают 517 *мг* II, т. пл. 180—192°, из фильтрата выделяют еще 190 *мг*, т. пл. 189—193°, всего 707 *мг* II. (б). Аналогично из 3 *г* I получают 2,15 *г* II, т. пл. 194—199%, 0,42 *г* II, т. пл. 183—191°, 0,41 *г* II, т. пл. 183—191°, и 9 *мг* IV, т. пл. 266—270°. (в). Аналогично из 23,6 *г* I получено 24 *г* II; последний растворяют в 85 *мл* C_5H_5N при нагревании, р-р фильтруют через инфузорную землю, фильтрат охлаждают до 0°, прибавляют 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 18 час. при 20°, прибавляют 350 *мл* воды, выпадающее масло кристаллизуют, кристаллы промывают небольшим кол-вом холодной воды, сушат 4 часа в вакууме при 75° и получают 23,9 *г* ацетата II, т. пл. 195—198°, выход 92,2% теории.

Ю. Вендельштейн

51337 П. **Способ получения сложных эфиров 4-прегнен-11,17α,21-триол-3, 20-диона или 21-эфиров 4-прегнен-17α, 21-диол-3,11,20-триона.** Меррей, Питерсон (Verfahren zur Herstellung von Estern des 4-Pregnen-11,17α,21-triol-3,20-dions bzw. von 21-Estern des 4-Pregnen-17α,21-diol-3,11,20-trions. Murray Herbert Charles, Peterson Durey Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 944248, 14.06.56

Ферментативным окислением 4-прегнен-17α,21-диол-диона-3,20 (I) получают 4-прегнен-11,17α,21-триолдион-3,20 (II); при его ацилировании галоидангидридами или ангидридами карбоновых к-т получают 11,21-ацилаты 4-прегнен-11α,17α,21-триолдиона-3,20 или 4-прегнен-11β,17α,21-триолдиона-3,20; последние окисляются CrO_3 в 4-прегнен-17α,21-диол-3,11,20-трион-21-ацилаты. На 4 *л* стерильной среды (с pH 4,3—4,5), содержащей на 1 *л* воды 20 *г* молочного альбумина, 3 *г* кукурузного отвара и 50 *г* глюкозы, производят посев *Rhizopus nigricans* ферментируют при 28° и при аэрации 24 часа, вносят 2 *г* I в 50 *мл* ацетона, ферментируют в тех же условиях еще 96 час., фильтруют, промывают мицелий 2 раза равными объемами ацетона и 2 раза равными объемами CH_2Cl_2, объединяют промывную жидкость с основным фильтратом и экстрагируют CH_2Cl_2, употребляя 2 раза 0,5 объема и 2 раза 0,25 объема р-рителя; объединенную вытяжку 2 раза промывают 0,1 объема 2%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 2 раза водой, высушивают и отгоняют р-ритель. Полукристаллич. остаток (4,988 *г*) растирают 4 раза с 6 *мл* охлажд. CH_2Cl_2 и остаток 3 раза кристаллизуют из смеси 3 *мл* CH_3OH и 10 *мл* эфира; получают 132 *мг* 11α-изомера II (IIа), т. пл. 209—212° или 217—219° (в зависимости от кристаллич. формы), $[\alpha]^{24}D$ +113° (1,568, в CH_3OH). Описано также получение 11β-изомера II (IIб) при ферментации I с помощью культуры *Cunninghamella blakesleeana*. К р-ру 0,5 *г* IIа в 4 *мл* C_5H_5N каплями прибавляют 155 *мг* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 24 часа при ~20°, разбавляют 70 *мл* лед. воды, извлекают CH_2Cl_2 (50 *мл* × 2 и 25 *мл* × 2), остаток промывают 5%-ной HCl (25 *мл* × 2), 25 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$ и водой, высушивают и отгоняют р-ритель; остаток растворяют в 125 *мл* $(CH_2Cl)_2$ и хроматографируют на силикате Mg; получают 162 *мг* 21-ацетата IIа (III), т. пл. 95—100°, $[\alpha]^{20}D$ +80° (в $CHCl_3$), и 35 *мг* 11,21-диацетата IIа, т. пл. 198—202°, $[\alpha]^{22}D$ +115° (1,145, в $CHCl_3$). Аналогично получают 21-ацетат IIб (IV), т. пл. 215—223°, $[\alpha]D$ +151—166°. К р-ру 162 *мг* III в 10 *мл* CH_3COOH каплями прибавляют р-р 30 *мг* CrO_3 в 0,5 *мл* воды и 2 *мл* CH_3COOH, оставляют на 6 час. при ~20°, разбавляют 20 *мл* CH_3OH, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток обрабатывают 25 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$ и извлекают смесью (4 : 1) эфира и $CHCl_3$ (25 *мл* × 4); получают 4-прегнен-17α,21-диол-3,11,20-трион-21-ацетат (кортизонацетат) (V), выход 138,5 *мг*, т. пл. 243—245°, $[\alpha]^{23}D$ +169° (0,3657, в $CHCl_3$). Аналогично получают V при окислении IV.

А. Травин

51338 П. **Способ получения вещества с антивирусной активностью.** Поллард (Verfahren zur Herstellung und Gewinnung eines Produktes mit antiviraler Aktivität. Pollard Arthur Lewis). Пат. ФРГ 939397, 23.02.56

На 250 *мл* питательной среды (с pH 7—7,2), содержащей 1% декстрозы, 1% гидролизата казеина (I), 0,3% мясного экстракта (II), 0,5% NaCl и 97,2% воды, производят посев *Nocardia formica*, взбалтывают 24—48 час. при 28°, переносят культуру последовательно в 750 *мл* и 1136 *л* той же среды и ферментируют 40 час. при 28°; после этого культуру переносят еще раз в 7570 *л* стерилизованной 15-минутным нагреванием при 120° питательной среды и ферментируют 72 часа при 28° с размешиванием и интенсивной аэрацией. Освобожденная от мицелия культуральная жидкость обладает активностью против некоторых растительных вирусов (в частности, вируса табачной мозаики) и применяется непосредственно. Для получения концентратов активного в-ва фильтрат обрабатывают активированным C, вымывают поглощенное на C в-во разб. подкисленным спиртом, нейтрализуют, упаривают досуха, остаток обрабатывают р-рителями, освобожденный от менее активных в-в р-р упаривают, остаток растворяют в воде и хроматографируют на активированном C для выделения наиболее активных фракций. Кроме I и II, в качестве азотистых питательных в-в применяют соевую муку, концентрат кукурузного отвара и растворимые составные части барды.

А. Травин

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 50223, 50246, 50247, 50289, 50293, 50300, 50313, 50333, 50349, 50351, 50355, 50368, 50380, 50381, 50386, 50389, 50390, 50406, 50409—50411, 50421, 50532, 50533; 19316Бх, 19319Бх. Алкалоиды 50495, 50497, 50502, 50504, 50505. Природные в-ва: растительного происхождения 50548; 19331Бх, 19479Бх, 19500Бх. Витамины 50070, 50511, 50513; 18910Бх, 19100Бх, 19101Бх, 19104Бх, 19294Бх, 19494Бх. Гормоны 50283, 50484, 50485; 19168Бх, 19179Бх. Антибиотики 50516; 19339Бх, 19340Бх, 19342—19346Бх,

19358Бх. Переработка природных продуктов 50065, 50067; 18908Бх, 18910—18912Бх, 18914Бх, 18920Бх. Лекарств. препараты из эфирного масла лимона 51391.

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

51339. **Широкая программа международного сотрудничества в области изучения устойчивости насекомых к инсектицидам. Райт** (A world wide cooperative program on insect resistance to insecticides. Wright J. W.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 137—143 (англ.)

Применение новых инсектицидов в течение ряда лет позволило весьма успешно бороться с насекомыми — переносчиками болезней человека. Однако в последние годы отмечается все больше фактов появления устойчивых рас насекомых. Отмечена физиологич. устойчивость комаров-анофелесов в ряде мест: *Anopheles sundiacus* в Индонезии и *A. stephensi* в Саудовской Аравии к ДДТ; *A. gambiae* в Северной Нигерии и *A. quadrimaculatus* в США (Миссисипи) к дильдрину и *A. sacharovi* в Греции к обоим инсектицидам. Устойчивость к ДДТ и другим хлорорганич. инсектицидам отмечена у *A. aegypti, Culex fatigans, C. tarsalis* и *C. molestus.* Это вызывает серьезные опасения за успех дальнейших работ по борьбе с инфекциями, переносимыми этими насекомыми, тем более, что научные организации уделяют этому вопросу сравнительно мало внимания. Из 124 лабораторий в 49 странах, зарегистрированных Международной организацией здравоохранения (МОЗ), в 47 лабораториях не проводится никаких работ по устойчивости, а фундаментальные исследования ведутся не более чем в 51 лаборатории. В связи с серьезностью проблемы возникновения устойчивости насекомых МОЗ решила взять на себя задачу координации и стимулирования этих работ, сбора и распространения научной информации, подготовки кадров, получения и испытания новых инсектицидов, а также разработку стандартной методики определения устойчивости и организацию съездов ученых, занимающихся исследованиями в области устойчивости насекомых к инсектицидам.

Ю. Фадеев

51340. **Фосфорорганические инсектициды. IV. Аналоги систокса. Матолчи, Фекете** (Újabb foszfortartalmú szerves vegyületek, mint inszekticidek. IV. Systox analógok. Matolcsy György, Fekete Zoltán), Növénytermelés, 1956, 5 № 4, 331—342 (венг.; рез. русск., англ.)

Синтезированы фосфорорганич. соединения общих ф-л: $(RO)_2P(S)SCH_2SR'$ (I), $[(RO)_2P(S)OCH_2CH_2]_2S$ (II), $[(RO)_2P(S)OCH_2]_2$ (III), $[(RO)_2P(S)O]_2CH_2$ (IV), $[(RO)_2P(S)S]_2$ (V), $(RO)_2P(S)_2S$ (VI). II получены из $(RO)_2P(S)Cl$ (VII) и тиодигликоля в присутствии C_5H_5N (VIII) при 40°; III — из VII и монотиогликоля в присутствии VIII при 40°; при синтезе IV из диалкилдитиофосфата и водн. формалина предварительно получают диалкил-S-оксиметилтиофосфат, на который затем действуют VII в присутствии VIII при 40°; V может быть получено окислением HNO_2 диалкилдитиофосфатов Na; VI — действием Na_2S на VII. Изучена инсектицидная активность следующих в-в (приведены общая ф-ла в-ва, выход в %, $n^{20}D$, летальная экспозиция (в часах) при обработке *Doralis fabae* 1%-ным дустом в-ва): I, C_2H_5, —, —, 2; II, CH_3, 45, 1,4825, 2 (IX); II, C_2H_5, 75, 1,4786, 3; III, CH_3, 54, 1,4972, 6; III, C_2H_5, 66, 7, 1,4828, 4; IV, CH_3, 91, 1,5235, 16; V, C_2H_5, 62, 1,5023, 24; VI, C_2H_5, 56, 8, 1,4887, 4, а также (указаны в-во, $n^{20}D$, летальная экспозиция (в часах) при обработке *D. fabae* 1%-ным дустом в-ва): $(C_2H_5-O)_2P(S)OCH_2S(S)P(OCH_3)_2$, 1,5078, 20; $(CH_3O)_2P(S)OCH_2SP(S)(OC_2H_5)_2$, 1,5057, 16; $(C_2H_5O)_2P(S)OCH_2SP(S)(OC_2H_5)_2$, 1,4988, 16. Наиболее эффективен IX, летальная доза которого для теплокровных 75—100 *мг/кг*. IX испытан также на *Musca domestica* и *Calandra granaria.*

К. Швецова-Шиловская

51341. **Системное действие линдана на цикадок при обработке им люцерны. Келер, Джириско** (The systemic action of lindane in alfalfa upon the meadow spittlebug. Koehler C. S., Gyrisco George G.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 346—347 (англ.)

Изучено системное действие линдана (I) на цикадок-пенниц, повреждающих люцерну, при внесении I в почву или при обработке части листовой поверхности. Под каждое растение в почву вносили по 20 *мл* 0,25-, 0,1- и 0,05%-ной эмульсии I и затем на растения периодически подсаживали цикадок. Системное токсич. действие обработанных этим способом растений продолжалось > 6 недель (97,5%-ная гибель подсаженных насекомых при 0,25%-ной конц-ции I наблюдалась через 41 день). Опыты проводились при условиях, исключающих фумигационное действие. Способность I передвигаться из обработанных листьев определялась путем опрыскивания части листьев 0,25%- и 0,1%-ными эмульсиями I, которые удалялись через 5 дней; на необработанные листья помещались насекомые. В этом случае также отмечено системное действие I, но значительно слабее выраженное.

Ю. Фадеев

51342. **Лабораторное изучение реакции личинок *Simulium* на инсектициды. I. Лабораторный метод изучения влияния инсектицидов на личинок. Мьюрхед-Томсон** (Laboratory studies on the reactions of *Simulium* larvae to insecticides. I. A laboratory method for studying the effects of insecticide on *Simulium* larvae. Muirhead-Thomson R. C.), Amer. J. Trop. Med. and Hag., 1957, 6, № 5, 920—925 (англ.)

Подводные растения из природных условий с прикрепившимися к ним личинками *Simulium damnosum* помещались в 5-*л* сосуды с водой. В сосуд погружали стеклянную трубку и продували воздух, так чтобы пузырьки его омывали одну из стенок сосуда. Личинки переходили с растений на стенку, омываемую воздухом, и прикреплялись к ней, в результате чего их было легко наблюдать. Растения удаляли и в сосуд заливали речную воду, после чего в нее вводили ацетоновый р-р ДДТ, а в контрольные сосуды равное кол-во ацетона. Определение смертности личинок проводили через 24 и 48 час. путем подсчета прикрепившихся к стенкам оставшихся живых личинок; после каждого определения воду сливали, определяли в ней живых личинок, которые с помощью пипетки вновь помещали в сосуд до следующего учета. В необработанном контроле смертность личинок через 48 час. часто была > 10%, а в сосуде с добавкой чистого ацетона 23%. Расчет смертности в опытных сосудах проводили по ф-ле Эббота.

Ю. Фадеев

51343. **Специфическая устойчивость комнатных мух к ДДТ. Керр, Венаблс, Раулстон, Шницерлинг** (Specific DDT-resistance in houseflies. Kerr R. W., Venables D. G., Roulston W. J., Schnitzerling H. J.), Nature, 1957, 180, № 4595, 1132—1133 (англ.)

Определена чувствительность 3 рас комнатных мух к ДДТ и другим инсектицидам. Раса U не подвергалась воздействию инсектицидов и отбора и служила в качестве контроля; раса D была получена путем отбора при введении в питательную среду с личинками ДДТ в дозах 88 *мг/кг* для первых трех генераций,

160 *мг/кг* для 4—9 генераций и 320 *мг/кг* для всех последующих генераций; раса L не подвергалась воздействию инсектицидов, а селекция шла в направлении отбора особей с продолжительным периодом развития в личиночной стадии. Мухи всех 3 рас в возрасте 5—6 дней обрабатывались р-ром ДДТ в диоксане путем индивидуального нанесения инсектицида. Получены значения LD_{50} в $\gamma/г$ для самцов и самок соответственно: раса U 5 и 7; раса D 70 и 110 и раса L 42 и 65, т. е. расы D и L были устойчивее расы U соответственно в 15 ± 5 и 11 ± 3 раза. Разницы в продолжительности развития одной генерации мух (от яйца до выхода мухи из куколки) рас U и D не было, но мухи расы L задерживались в развитии в среднем на 1,6 дня. Устойчивость расы D к ДДТ не сопровождалась устойчивостью к γ-ГХЦГ, а раса L, также устойчивая к ДДТ, была нормально восприимчивой к γ-ГХЦГ, аллетрину, диазинону и арсениту Na. Определена также активность фермента ДДТ-дегидрохлориназы. У расы U активность фермента отсутствует, а у рас D и L активность его довольно высока и примерно одинакова. Поскольку у отобранных рас развивается устойчивость к ДДТ и появляется активная ДДТ-дегидрохлориназа независимо от метода отбора, то, по-видимому, ферментативное дегидрохлорирование ДДТ является главным фактором устойчивости. По-видимому, в популяциях нормально восприимчивых мух имеются особи, обладающие этим ферментом, и их относительное содержание повышается в результате отбора. Однако функции этого фермента в восприимчивых мухах, которые никогда не подвергались действию ДДТ, неизвестны.

Ю. Фадеев

51344. **Биологические исследования инсектицидов (XXXIX). О различиях в чувствительности к нокдаунному действию порошка *n,n'*-ДДТ комнатных мух, *Musca domestica vicina* Macq., выводимых на культуральных средах с конским навозом и с «окрой» — отходом при получении «тофу». Нагасава** (Studies on the biological assay of insecticides. (XXXIX). On the difference in susceptibility to the knockdown effect of p,p'-DDT powder between adults of the common house fly, ***Musca domestica vicina*** Macq., reared on the culture medium prepared with the horse manuare and those on «okara», the residual product in «tofu» making. Nagasawa Sumio), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, 34, № 3, 101—116 (англ.)

Изучено влияние состава питательных сред для массового выведения мух на восприимчивость их к дусту *n,n'*-ДДТ. Мухи, выведенные на среде, содержащей конский навоз, были в 1,23 раза менее восприимчивы, чем на среде, содержащей «окру» — отход при приготовлении японского национального блюда «тофу» — соевого творога. «Окра» широко употребляется в Японии на корм скоту. Сообщение XXXIII см. РЖХим, 1956, 58686.

Ю. Фадеев

51345. **Влияние температуры и влажности на токсичность трех инсектицидов для гусениц яблоневой плодожорки *(Lepidoptera: Olethreutidae)*. Провербс** (Effects of temperature and humidity on toxicities of three insecticides to larvae of the codling moth (Lepidoptera: Olethreutidae). Proverbs M. D.), Canad. Entomologist, 1957, 89, № 9, 423—428 (англ.)

Колебания относительной влажности воздуха в пределах от 45 до 95% при постоянной т-ре существенно не влияют на токсичность ДДТ и метоксихлора (I) для личинок яблоневой плодожорки *Carpocapsa pomonella* (L.). Однако при 100%-ной влажности токсичность ДДТ и I была много меньше, чем при более низкой влажности. При постоянной влажности ДДТ и I более токсичны при более низких т-рах (24,3°), чем при более высоких (26,6). На токсичность арсената Pb колебания влажности в пределах 50—100% и т-ры в пределах 21—26,6° существенного влияния не оказывают.

Ю. Фадеев

51346. **Гусеницы *Estigmene acrea* и борьба с ними в Аризоне. Стивенсон, Кауфман, Шитс** (The salt-marsh caterpillar and its control in Arizona. Stevenson W. A., Kaufman William, Sheets Louis W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 279—280 **(англ.)**

В лабор. опытах изучена токсичность для гусениц *Estigmene acrea*, серьезно повреждающих хлопчатник, различных комбинированных составов, содержащих 5—20% токсафена (I) в смеси с ДДТ, γ-ГХЦГ (II), хлорданом (III) и S, а также смеси III с ДДТ, II или S. Наилучшие результаты дали составы, содержащие 15% I в смеси с ДДТ 5%, II 1—3% или III 5%. В полевых условиях в 1949 и 1950 гг. дуст, содержащий 15% I, 5% ДДТ и 40% S, при расходе 22,4—28,0 *кг/га* дал > 95% смертности вредителя, такие же хорошие результаты дало опрыскивание эмульсией в дозе 3,36 *кг/га* I + 1,12 *кг/га* ДДТ. Начиная с 1954 г. смесь I + ДДТ стала недостаточно эффективной вследствие развития устойчивости вредителя к этим инсектицидам и для получения удовлетворительного эффекта требовались дозы в 4 раза большие, чем прежде. Против устойчивой расы эффективен паратион в дозе 0,84—1,12 *кг/га* и дилан в дозе 0,7—1,4 *кг/га*. Обнаружены два активных паразита гусениц *E. acrea* из отряда двукрылых — *Exorista larvarum* и *Rileymyia adusta*.

Ю. Фадеев

51347. **Опыты по борьбе с яблоневым пилильщиком, *Hoplocampa testudinea* (Klug), с помощью концентрированных опрыскиваний. Диккер, Тью** (Some experiments to investigate the control of apple sawfly, *Hoplocampa testudinea* (Klug), by concentrate sprays. Dicker G. H. L., Tew R. P.), J. Hortic. Sci., 1957, 32, № 4, 254—264 (англ.)

В мелкоделяночных опытах изучена совместимость никотина (I), γ-ГХЦГ (II), альдрина (III) и эндрина (IV) с конц. р-ром известково-серного отвара (ИСО) при малообъемном опрыскивании яблони против пилильщика *Hoplocampa testudinea*. Обработка инсектицидами проводилась при расходе жидкости 28,2 *л/га*. При этом расходе жидкости эффективные дозы инсектицидов были такими же, как и при обычном опрыскивании (2350 *л/га*), и равны для II, III и IV соответственно 0,16, 1,25 и 0,31 *кг/га*. В смеси с ИСО II и III были несколько более эффективны, чем водн. эмульсии, что указывает на отсутствие явления несовместимости этих инсектицидов.

Ю. Фадеев

51348. **Методы и средства борьбы с совками на опущенном табаке. Гатри, Рабб, Барон, Флинн** (Methods and materials for controlling budworms on flue-cured tobacco. Guthrie F. E., Rabb R. L., Baron R. L., Flynn J. E.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 328—332 (англ.)

Проведены сравнительные испытания инсектицидов и способов их применения для борьбы с совками *Heliothis virescens* F. и *H. zea* Boddie, повреждающими точку роста табака. Расход инсектицидов в *кг/га* (по действующему началу) дустов — ДДТ 0,7—3,0, ТДЕ (I) 0,7—0,8, эндрина (II) 0,1—0,25; концентратов эмульсий — ДДТ 0,2—2,6, I 0,06—2,3; смачивающегося порошка тимета 0,28; приманки из кукурузной муки с ДДТ 0,1—0,17, с арсенатом Pb (III) 0,16—2,4. Наиболее эффективным оказался дуст II. В приманке ДДТ дал лучшие результаты, чем III.

Л. Бочарова

51349. **Применение малатиона, а также хлорпроизводных совместно с различными привлекающими**

веществами для борьбы с комнатной мухой. Мелис, Кателла (Prove di lotta contro la mosca domestica mediante l'uso di malathion con o senza l'aggiunta di cloroderivati e unito a differenti sostanze attrattive. Melis Raffaele, Catella Ferdinando), Igiene e sanità pubblica, 1957, 13, № 7—8, 401—415 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Применение приманок, содержащих малатион (I) (0,26 *г/м²*), в смеси с рафинированным сахаром (0,76 *г/м²*) вызывает 75,1%-ную смертность мух. I (0,33 *г/м²*) в смеси с мелассой (3,33 *г/м²*) дает 80,6%-ную смертность. Практически эти результаты равноценны и указывают на высокое привлекающее мух действие чистого сахара. Из резюме автора

51350. **Наблюдения за поведением и борьба с мухами в сельскохозяйственных районах Израиля. II. Лабораторные и полевые испытания диазинона в качестве ларвицида. Мер, Цвилих** (Observations on the behaviour and control of houseflies in a rural area in Israel. II. A laboratory and field study of diazinon (0,0 diethyl-0-2-isopropyl 1-4-methyl-pyrimidil-6-thiophosphate) as a larvicide. Mer G. G., Cwilich R.), Riv. parassitol., 1956, 17, № 4, 209—216 (англ.; рез. итал.)

При обработке навоза на скотных дворах диазиноном (I) в дозе 1 *мг/кг* получено значительное снижение численности мух в примыкающих коровниках. В результате продолжительного отбора в течение 21 генерации у мух выработалась небольшая степень устойчивости к I. Ю. Фадеев

51351. **Борьба с личинками на рогатом скоте в Орегоне с помощью препарата Доу ЕТ-57. Рот, Эдди** (Tests with Dow ET-57 against cattle grubs in Oregon. Roth A. R., Eddy Gaines W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 244—246 (англ.)

С целью уничтожения личинок (Л) оводов *Hypoderma lineatum* De Vill. и *H. bovis* L. на рогатом скоте испытан препарат Доу ЕТ-57 (I). Для орального введения использовали технич. продукт в капсулах, для подкожного — 10%-ный р-р в полиэтиленгликоле. Против внедрившихся Л I в дозах 10—100 *мг/кг* дал разноречивые результаты — смертность Л составляла 13—100%. При введении 200 *мг/кг* погибало 94—100% Л *H. lineatum*; Л второго возраста явно менее устойчивы, чем Л третьего возраста. Оральное введение 25—100 *мг/кг* I до внедрения Л дало положительные результаты; лучший срок применения препарата не установлен. Опрыскивание против *H. bovis* 2,5%-ной эмульсией 50%-ного концентрата I при расходе 2,2 *л* на 1 животное в течение 2 недель дало 100%-ную гибель Л; с 1%-ной эмульсией препарата положительный эффект не получен. Опрыскивание 1%-ной суспензией 25%-ного смачивающегося порошка I (3,3 *л* на 1 животное) вызвало 25—53%-ную смертность *H. bovis*. Л. Бочарова

51352. **Опыты с Доу ЕТ-57 против двух видов личинок на животных. Мак-Грегор, Бушленд** (Tests with Dow ET-57 against two species of cattle grubs. McGregor W. S., Bushland R. C.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 246—249 (англ.)

При подкожном или оральном введении морским свинкам препарата Доу ЕТ-57 (I) (100 *мг/кг*) получена 100%-ная смертность личинок (Л) *Callitroga hominivorax* Cqrl. и *Stomoxys calcitrans* L.; в дозе 50 *мг/кг* I вызвал гибель только части Л и оказался не эффективным в дозе 25 *мг/кг*. I (100 *мг/кг*) при оральном введении телятам оказался эффективным против отрождающихся личинок *Hypoderma lineatum* De Vill., в то время как Доу ЕТ-15 против Л этого вида оказался нетоксичным. Оральное введение телятам, зараженным *H. lineatum* и *H. bovis* L., 100 *мг/кг* I дало 97,2%-ную гибель Л и полное предотвращение заражения новыми Л в течение 10 недель. Для выяснения возможности практич. применения I требуются дополнительные исследования. Л. Бочарова

51353. **Применение фосфорных эфиров (одних и в смеси со светлыми маслами) в борьбе с щитовкой на цитрусовых в Восточной Сицилии в 1953—1954 гг. Ди-Мартино** (Impiego di esteri fosforici da soli e di miscele con oli bianchi nelle prove di lotta contro le cocciniglie degli agrumi nella Sicilia orientale durante gli anni 1953—54. Di Martino Enrico), Ann. sperim. agrar., 1957, 11, № 5, Suppl., CLIII—CLXXVII (итал.; рез. англ.)

Испытания на лимонах паратиона Е 20 (50 *мл* на 100 *л*), малатиона Е 50 (125 *мл* на 100 *л*) и диазинона одних и с добавкой 1% светлого масла показали обнадеживающие результаты в борьбе с *Chrysomphalus dictyospermi* Morg., *Aspidiotus hederae* Vallot, *Mytilococcus beckii* Newm. и *Pseudococcus citri* Risso. Олеофос 10 (концентрат эмульсии, содержащий 62% парафинового масла и 10% паратиона) (0,5%), паратокс (концентрат эмульсии, содержащий 85% рафинированного минер. масла и 3,5% паратиона) (1,0% и 1,5%), 50%-ный малатион (0,5%), 20%-ный паратион (0,375%), 15%-ный смачивающийся порошок паратиона (0,5%), светлое масло + 20%-ный паратион (1 + 0,375%), светлое масло + 50%-ный малатион (1 + 0,5%) и светлое масло (2%) дали хорошие результаты в борьбе с *Ch. dictyospermi*. Несмотря на то, что фосфорные эфиры (ФЭ) в смеси с минер. маслами дают лучшие результаты, чем одно минер. масло (ММ), автор считает, что применение смесей для борьбы с щитовками на цитрусовых вместо обработки ММ и фумигации HCN нежелательно ввиду высокой токсичности ФЭ для теплокровных и нарушения биологич. баланса. Обработку ММ с добавкой ФЭ можно применять в чередовании с обработкой ММ и фумигацией HCN. А. Седых

51354. **Борьба с вредными насекомыми и клещами на фасоли в Гавайе. Шерман, Тамасиро** (Control of insect and mite pests of beans in Hawaii. Sherman Martin, Tamashiro Minoru), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 236—237 (англ.)

В мелкоделяночных полевых опытах изучена эффективность ряда инсектицидов и акарицидов против вредителей фасоли. Суспензия ЭПН (I) (0,063%) высокоэффективна против белокрылки *Trialeurodes vaporariorum*, против которой хорошие результаты дали также стробан, 0,13, и изодрин (II) (0,03%). Против клеща *Tetranychus telarius* эффективно опрыскивание I (0,063%) и II и эндрином в конц-иях по 0,03%. S (0,6%) наиболее эффективна против клеща *Hemitarsonemus latus*, хотя овекс (0,03%), малатион (0,25%) и деметон (0,125%) также дали хорошие результаты. Шрадан (0,125%) против этого вредителя мало эффективен. Все перечисленные препараты эффективны против цикадки *Empoasca solana* и трипса *Thrips tabaci*. Ю. Фадеев

51355. **Дальнейшее изучение водорастворимых инсектицидных препаратов в борьбе с личинками комаров в ирригационных водах. Гахан** (Further studies with water-soluble insecticides for the control of mosquito larvae in irrigation water. Gahan James B.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 198—201 (англ.)

Паратион (I) при внесении в поливные воды на пастбищах в конц-иях 0,01—0,1 *мг/л* уничтожил всех личинок *Aedes* spp. на расстоянии 0,6 *км* вниз по течению воды, а еще ниже уже обнаруживались выжившие особи. Личинки *Psorophora* spp. на рисовых полях Арканзаса полностью погибали при конц-иях I, диптерекса (II), и фосдрина (III) соответственно 0,05, 0,5 и 0,25 *мг/л*. Максим. расстояние, на которое от-

разленная вода может продвинуться прежде, чем в ней смогут выжить личинки *Psorophora* spp., приблизительно равно для I, II и III соответственно 0,4, 2,9 и 0,8 *км*. Сравнительно быстрая потеря токсич. свойств, по-видимому, определяется в основном адсорбцией инсектицидов почвой, а также и другими факторами: т-ра, аэрация или величина pH и прочие. Ю. Фадеев

51356. **Азунтол — новый инсектицидный препарат, уничтожающий всех южно-африканских клещей, поражающих скот. Фидлер, Велдман** (Asuntol, a new insecticidal compound capable of controlling all South African cattle ticks. Fiedler G. H., Veldman F. J.), J. S. Afric. Veterin. Med. Assoc., 1957, 28, № 3, 249—253 (англ.)

Лабораторные и полевые опыты показали, что азунтол (Байер 21/199 (I) является активным и безопасным препаратом для борьбы со всеми клещами, паразитирующими на животных в Южной Африке, включая устойчивого «синего клеща» — *Boophilus decoloratus* Koch. В конц-ии 200 *мг/л* при еженедельной обработке I полностью уничтожает *B. decoloratus;* другие клещи — *Amblyomma hebraeum* Koch, *Rhipicephalus evertsi,* Neumann, *Rh. appendiculatus* Neumann и *Hyalomma* sp. — несколько более устойчивы, и для получения равного эффекта необходимо повышать конц-ию I до 400 *мг/л*. I значительно эффективнее некоторых хлорорганич. инсектицидов: против *B. decoloratus* I в конц-ии 35,7 *мг/л* равен по активности в конц-ии γ-ГХЦГ 200 *мг/л*, а в конц-ии 100 *мг/л* активность I сравнима *n,n'*-ДДТ в конц-ии 2 *г/л*; в конц-ии 300 *мг/л* I вызывает 91,1%-ную гибель клеща *Hyalomma* sp., тогда как токсафен в рекомендуемой конц-ии 0,25% дает лишь 29%-ную гибель этого клеща. I мало токсичен для телят — максим. нетоксич. конц-ия для 1—2-недельных телят 0,2 I, а миним. токсич. конц-ия — 0,5%, что во много раз больше токсич. доз γ-ГХЦГ. Белые крысы выдерживали без вредных последствий 14—16-кратное купание с недельными интервалами в р-ре I в конц-ии 1 *г/л*. Коровы и телята безболезненно переносили опрыскивание р-ром I в конц-ии 200 *мг/л* в течение 37 недель, а телки и телята — ручное еженедельное обмывание р-ром 500 *мг/л* в течение 13 недель. Ю. Фадеев

51357. **Сравнительная реакция близкородственных видов на действие инсектицидов. Датта-Гупта** (Relative response of closely related species to insecticide. Datta Gupta A. K.), Proc. Zool. Soc. (India), 1956, 9, № 2, 97—103 (англ.)

Близкородственные виды из идентичных условий обитания или даже аллеломорфные разновидности характеризуются различиями в р-ции на инсектицид. Р-ция *Tribolium confusum* выражается в потере веса при воздействии слабыми конц-иями пиретрума (I), на которые *T. castaneum* очень слабо или совсем не реагирует. *Adalia bipunctata* теряет в весе в ответ на воздействие I, а *Hippodamia tredecempunctata* в весе не теряет. Различия в р-ции наблюдались также у двух аллеломорф *Adalia bipunctata*. Резюме автора

51358. **Инсектицидные свойства гриба *Ganoderma lucidum*, поражающего пальмы. Сешагири-Рао** (Insecticidal property of the fungus, *Ganoderma lucidum* attacking palms. Seshagiri Rao D.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 325—326 (англ.)

Изучена токсичность керосиновых экстрактов из плодовых тел гриба *Ganoderma lucidum*, вызывающего корневую гниль кокосовой пальмы, для жука рисового долгоносика. Экстракт готовили растиранием 1,1 *г* плодовых тел с 10 *мл* керосина (11%) и далее разбавлением до конц-ий 5,5, 2,75 и 1,375%. Токсичность экстрактов в конц-иях до 2,75% оказалась сравнимой с токсичностью стандартного р-ра пиретрума. Ю. Фадеев

51359. **Опыты с келтаном по борьбе с красным цитрусовым клещом. Спенсер, Селкайм** (Experiments with Kelthane for the control of citrus red mites. Spencer Herbert, Selhime Allen G.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 364—365 (англ.)

Против красного цитрусового клеща *Metatetranychus citri* McG на деревьях апельсинов проведены сравнительные испытания 20%-ного концентрата эмульсии (Э) келтана (I) (0,12, 0,25 и 0,5%), 25%-ного смачивающегося порошка (СП) I (0,12, 0,24 и 0,48); 25%-ного СП арамита (0,08%) и 90%-ной эмульсии масла (0,75%). Растения опрыскивали после цветения в период с 20 апреля по 5 мая. В июне отмечено слабое заражение яйцами и подвижными стадиями клеща во всех вариантах. В июле заражение стало интенсивным, но на деревьях, обработанных Э I (0,25 и 0,5%) и СП I (0,48%), численность клещей в 10—20 раз была ниже, чем в других вариантах и контроле. В сентябре зараженность всех растений была примерно равной. Через 7 месяцев после опрыскивания проведен анализ остаточных кол-в I в плодах апельсинов. После опрыскивания Э I обнаружено I на поверхности плодов 0—0,11 *мг/кг*, в кожуре 0,27—0,46 *мг/кг* и мякоти 0—0,3 *мг/кг* при допустимой норме 7 *мг/кг*. Кол-во остатков после обработки СП I было еще ниже. Не отмечено фитоцидного или вредного воздействия I на растения. Л. Бочарова

51360. **Изучение инсектицидного действия производных камфоры. IV. Об инсектицидном действии бромированной камфоры. Ота, Икэда** Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1957, 22, № 1, 219—223 (японск.; рез. англ.)

Синтезированные α-бромкамфора (I) и α,α'-дибромкамфора обладают слабым контактным инсектицидным действием на взрослых фасолевых долгоносиков (*Callosobruchus chinensis* L.) и низким акарицидным и овицидным действиями на цитрусового клещика (*Metatetranychus citri* McGregor), в то время как хлоркамфоры высоко токсичны. I растворяется в китайском воске слабее, чем α'-хлоркамфора. Величина растворимости пропорциональна инсектицидному действию. Слабая токсичность I объясняется, по-видимому, малой проницаемостью в-ва через восковую оболочку насекомых. К. Бокарев

51361. **Гнездовые опыты с семенами, обработанными тетрамином, в Северной Калифорнии. Рой** (Seed spot tests with tetraminetreated seed in Northern California. Roy D. F.), J. Forestry, 1957, 55, № 6, 442—445 (англ.)

Обработка семян сосны видов *Pinus ponderosa* Laws и *Pseudotsuga menziessi* Mirb. тетраметилендисульфотетрамином (путем погружения на 1 час в 1%-ный ацетоновый р-р) эффективно защищала их от повреждений грызунами. В. Гранин

51362. **Изучение сравнительной токсичности как средство отбора инсектицидов для борьбы с вишневой мухой. Фрик** (Comparative toxicity tests as an aid in selecting insecticides for control of the cherry fruit fly. Frick Kenneth E.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 256—259 (англ.)

В лабор. условиях определена токсичность 18 инсектицидов для вишневой мухи *Rhagoletis cingulata* (Loew) (приведены последовательно инсектицид, LD_{50} и LD_{95} в %): ДДВФ 0,006, 0,009; диазинон, 0,01, 0,041; пиразинон, 0,011, 0,048; альдрин, 0,013, 0,075; фосдрин, 0,014, 0,05; паратион, 0,016, 0,066; ТЭПФ, 0,021, 0,067; деметон, 0,022, 0,05; гептахлор, 0,022, 0,061; 0-(2-хлор-4-нитрофенил)-0,0-диметилтиофосфат, 0,023, 0,079; диптерекс, 0,044, 0,234; пертан, 0,077, 0,185; малатион, 0,104, 0,560; хлордан, 0,106, 0,327; стробан, 0,159, 0,895; метоксихлор, 0,285, 1,142. Ю. Фадеев

51363. Сообщение об опытах по изучению дозировок инсектицидов, применяемых в борьбе со взрослыми комарами. Роджерс, Бейдлер, Ратберн (A progress report on dosage tests with mosquito adulticides. Rogers Andrew J., Beidler E. J., Rathburn Carlisle B., Jr), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 190—194 (англ.)

При анализе результатов обработки открытых участков территории, обитаемой комарами, аэрозолями инсектицидов, найдено нецелесообразным выражать дозировки только по осадкам инсектицидов, так как они при использовании аэрозоля очень невелики. За реальную дозу считают кол-во инсектицида, проходящего в виде облака над данной площадью и осевшего на нее за вычетом кол-ва осевшего на площади, через которую облако прошло ранее. Определение смертности комаров показывает постепенное снижение ее с увеличением расстояния от места генерирования аэрозоля, тогда как кол-во осевшего инсектицида падает резко. Кол-во инсектицида в облаке изменяется примерно так же плавно, как и смертность комаров. При средней дозе малатиона 0,57—0,15 *кг/га* (облако + осадок) смертность комаров на расстоянии 200 *м* колебалась в пределах 60—100%. Препараты летан 384, ДДТ, экстракт кубы, танит, пиретрум в испытанных дозах неэффективны. Ю. Фадеев

51364. Опыты по авиационному опрыскиванию малатионом, пиретрумом и аллетрином против *Aedes taeniorhynchus* во Флориде. Дейвис, Бейдлер, Рингдал (Aerial spray tests with malathion, pyrethrum, and allethrin against *Aedes taeniorhynehus* in Florida. Davis A. Nelson, Beidler E. J., Ringdahl James D.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 184—165 (англ.)

Масляными р-рами малатиона (I) (2,86%), пиретрума (II) (0,1%) и аллетрина (III) (0,2%) (последние два с добавкой 0,5% пиперонилбутоксида) опрыскивали лесные участки, заселенные комарами *Aedes taeniorhynchus* (Wied.), с расходом жидкости 9,4 *л/га*. Определение эффективности обработки проводилось путем сравнения числа посадок комаров на человека до обработки и 3, 6 и 24 часа спустя. Через 6 час. снижение численности комаров на участках, обработанных I, II и III, составляло соответственно 92, 56 и 62%. Через 24 часа в результате инфильтрации комаров с соседних участков эффективность обработок снижалась. Ю. Фадеев

51365. Применение системы опрыскивания яблоневых садов в Британской Колумбии смесью риании с глиодином. 1. Энтомологическая, сельскохозяйственная и экономическая стороны вопроса. Морган, Андерсон (Some aspects of a ryania-clyodin spray schedule in British Columbia apple orchards. 1. Entomological, horticultural, and economic aspects. Morgan C. V. G., Anderson N. H.), Canad. J. Plant Sci., 1957, 37, № 4, 423—433 (англ.)

В яблоневых садах Саммерлэнда с небольшой степенью зараженности 4-кратное опрыскивание смесью риании (I) 45 *кг/га* и фунгицида глиодина (II) 11,7 *л/га* дает такое же снижение поражения яблонной плодожорки, как и ДДТ 6,7 *кг/га*, в смеси с ИСО, фербамом и смачивающейся S. В садах с высокой зараженностью I уступает по эффективности ДДТ. Смесь I + II эффективна также против кровяной тли и яблонной тли; на хищных клещей смесь не оказывала влияния, и обычно в садах, опрыснутых ею, вред от растительноядных клещей был менее ощутим. Однако при опрыскивании смесью I + II уменьшался размер плодов, особенно сортов Макинтош и Делициос, в соответствии с этим резко понизился доход от сада (приблизительно на 1000 долларов с 1 *га*). Ю. Фадеев

51366. Инсектициды для борьбы с вредителями персика. Бобб (Insecticides for control of peach insects. Bobb Marvin L.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 268—269 (англ.)

В полевых и лабор. опытах испытаны инсектициды против вредителей персика: сливового долгоносика (СД) *Conotrachelus nenuphar* Hbst, плодожорки (П) *Grapholitha molesta* Busck и насекомых, повреждающих почки, главным образом клопа *Lygus lineolaris* P. de B. Проводилось 3—5 опрыскиваний при норме рабочей жидкости 7,5—8,8 *л* на 1 дерево и при расходе инсектицида в *кг* или *л* на 100 *мл* воды: смачивающиеся порошки — 15%-ного паратиона (I) 0,36 и 0,48; 25%-ного хлортиона (II) 0,36; 25%-ного гутиона (III) 0,18; 25%-ного малатиона (IV) 0,48 и 0,72; 25%-ного ЭПН (V) 0,06; 50%-ного дильдрина (VI) 0,06 и 0,12; 50%-ного метоксихлора 0,72; 50%-ного ДДТ 0,48; концентратов эмульсий — 42%-ного I 0,12 и 18,5%-ного эндрина 0,12. Лучшие результаты против указанных вредителей получены с I и V, а против СД и П с II и III; при борьбе с СД VI дал высокий эффект, но оказался слаботоксичным для П. В лабор. опытах на жуках СД первого поколения испытаны I, IV, VI, диазинон, тимет и деметон; 2 последних препарата оказались менее токсичными, чем I, IV и VI. Л. Бочарова

51367. Эксперименты с препаратами для опрыскивания дустами и аэрозолями для приусадебного участка. Дитман, Оуэнс, Гаррисон (Experiments with sprays, dustr, and aerosols for the home garden. Ditman L. P., Owens H. B., Harrison Floyd P.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 324—328 (англ.)

В мелкоделяночных опытах испытаны в форме аэрозолей (А) (с добавкой 45—50% CH_3Cl) токсафен (I) (2%), I + малатион (II) (5 + 5%), II (4%), II + пиретрум (III) (5 + 1%), II + III (5 + 1%) + ДДТ (5%), дилан (IV) + линдан (2 + 2%), IV + II (2 + 5%), IV + + метоксихлор (V) (2 + 5%), V (5%), V + ротенон (5+ +1%), стробан (VI) + II (2 + 5%), VI + III (2 + 1%). А применяли против *Phyllotreta* spp., *Trichoplusia ni* Hbn. *Pieris rapae* L. и *Brevicoryne brassicae* L. на капусте, *Aphis gossypii* Glov. на огурцах и канталупе, *Macrosiphum solanifolii* Ashm., *Heliothis zea* Boddie и *Protoparce quinquemaculata* Haw. на томатах, *Epilachna varivesta* Muls., *Empoasca fabae* Harr. и *Teranychus atlanticus* McG. на лимских бобах (ЛБ) и фасоли. Кол-во обработок 6—14 с недельным интервалом. Лучшие результаты получены с II, IV и линданом. II применяли также в форме 4%-ного дуста, 4%-ного А и 0,14%-ной эмульсии 6-кратно, при расходе токсиканта 3,0—3,1 *кг/га*. Кол-во неповрежденных насекомыми вилков капусты к моменту уборки было на делянке, обработанной дустом, 90%, А 45%, эмульсией 10%, на контроле 0%. На опыленных участках собран более высокий урожай фасоли, ЛБ и картофеля, чем на делянках, обработанных эмульсией и А II. В качестве препаратов для опрыскивания сравнивались эмульсии, содержащие 0,1, 0,2 и 0,4% II, 0,02% III и 0,12% ДДВФ. Против калорадского картофельного жука *Leptinotarsa decimlineata* Say эффективными оказались II (0,4%) и III (0,02%) и против *E. varivesta*, *Cerotoma trifurcata* Forst., *T. atlanticus* на ЛБ II (0,2%). Л. Бочарова

51368. Лабораторная оценка контактных инсектицидов на трех видах вредителей запасов. Винсент, Линдгрен (Laboratory evaluation of contact insecticides on three species of stored-product insects. Vincent L. E., Lindgren D. L.), J. Econ, Entomol., 1957, 50, № 3, 372—373 (англ.)

В лабор. опытах сравнивалась контактная токсичность метилпаратиона, паратиона, малатиона, пиретрина, O-(2-хлор-4-нитрофенил)-O,O-диметилтиофосфата, хлортиона, дильдрина, линдана, альдрина, гептахлора,

аллетрина, токсафена, ДДТ, стробана, фостекса (I), пиперонилбутоксида (II), хлордана (III), метоксихлора (IV), ТДЕ и никотина (VI) на 3 видах вредителей запасов: личинках *Trogoderma granarium* Everts, личинках и имаго *Tribolium confusum* Duv. и имаго *Sitophilus granarius* L. Ацетоновые р-ры инсектицидов наносились на дорзальную поверхность насекомых позади головной капсулы. По кривым доза — смертность определены LD_{50} и LD_{95} в *мг* на одно насекомое. Для всех видов и фаз развития насекомых фосфорорганич. инсектициды, исключая фостекс, высокотоксичны. Против личинок *T. granarium* хлорсодержащие углеводороды оказались относительно слабо эффективны. Наименее токсичным для всех видов вредителей были ТДЕ, I—V ($LD_{50} > 25{,}0$). Л. Бочарова

51369. **Аппаратура для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Пиро** (Appareils de lutte contre les ennemis des cultures. Piraud Paul), Vignes et vins, 1958, № 64, 5—7 (франц.)

Изложена классификация распылителей по видам привода и сопел. К. Герцфельд

51370. **Лабораторное изучение растворения в воде некоторых фосфорорганических инсектицидов из гранулированных препаратов. Уэйдхас** (Laboratory study of the release of some organic phosphorus insecticides into water from granular formulations. Weidhaas D. E.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 168—172 (англ.)

При опыливании поверхности воды гранулированными 1%- и 10%-ными порошками паратиона (I), хлортиона (II) и ЭПН (III) в дозах 1 и 20 *мг/л* скорость растворения I и II в воде была примерно одинаковой, а III — значительно меньшей. Ранее установлено, что растворимость в воде I примерно вдвое больше, чем II, и в 100 раз больше, чем III и, по-видимому, основным фактором, определяющим переход инсектицидов из гранул в воду, является их растворимость в воде. Из 1%-ных порошков растворение происходило быстрее поскольку при равных дозах поверхность, подвергавшаяся воздействию воды, была большей. Однако при использовании в качестве носителя бентонита, который набухает в воде, растворение происходило быстро и из 10%-ных гранул. Добавление к гранулированным препаратам 2% керосина или тритона Х-100 не влияло на скорость растворения инсектицидов, а добавление 25% АР-60 в значительной степени препятствовало переходу инсектицида в воду. Ю. Фадеев

51371. **Садковый метод оценки активности инсектицидов против комаров в полевых условиях. Роджерс, Бейдлер, Ратберн** (A cage test for evaluating mosquito adulticides under field conditions. Rogers Andrew J., Beidler E. J., Rathburn Carlisle B., Jr), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 194—198 (англ.)

Метод заключается в том, что на обрабатываемые площади выставляются садки из сетки с комарами. Метод дал хорошие результаты в случае применения терм. аэрозолей, но возможно применение его и для других целей и с другими видами насекомых (напр., мухи). Ю. Фадеев

51372. **Борьба с загниванием плодов цитрусовых с помощью хлоргидрата 1-пиперидил-2-фенилбутанона-3. Флорестано, Балер** (Experimental control of citrus fruit decay with 1-piperidino-2-phenyl-3-butanone hydrochloride. Florestano H. J., Bahler M. E.), Appl. Microbiol., 1957, 5, № 5, 303—305 (англ.)

В борьбе с грибами *Penicillium italicum* (голубая плесень), *Penicillium digitatum* (зеленая плесень) и *Phomopsis citri* (меланов) на апельсинах (А) применялись хлоргидрат 1-пиперидил-2-фенилбутанона-3 (I) (т. пл. 166—168°) в конц-ии 0,5—2,0 и 5,0% в виде спирт. р-ра и 8%-ный р-р буры (II). В одном опыте заражение А происходило спорами грибов, находящимися в воздухе, в другом А опрыскивали суспензией спор *Ph. citri*. Учеты пораженных и здоровых плодов проводились через 1, 2, 3 и 4 недели после обработки. I в конц-ии 0,5% не уступает по эффективности II, а в 5%-ной конц-ии в 2 раза эффективнее II. Н. Голышин

51373. **Химическая природа фунгицидных препаратов, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Херон, Спроул** (The chemical nature of fungicidal agents employed in the pulp and paper industry. Heron P. N., Sproule J. St. G.), World's Paper Trade Rev., 1957, 148, № 22, 1815—1816, 1818, 1820, 1822, 1824, 1833—1834 (англ.)

Для защиты целлюлозы и бумаги от микроорганизмов применяют фенилмеркурацетат, пентахлорфеноляты Na и Cu, 8-оксихинолин (I), C_6Cl_5OH (II), дифенил (для пропитки оберточной бумаги для плодов цитрусовых) и органич. соединения олова R_3SnX. Для ртутноорганич. соединений, I и его производных, II и его солей приведены литературные данные по физ.-хим. свойствам, токсичности и методам анализа. Обсуждается связь между хим. строением в-в и их токсичностью. К. Бокарев

51374. **Гербициды и их применение. Диас** (Herbicidas y sus aplicaciones prácticas. Diaz C. Angel), Vida agríc., 1957, 34, № 406, 625—630 (исп.)

51375. **Новые исследования по борьбе с кустарником в Арканзасе. Рей** (New developments in chemical brush control in Arkansas. Ray Hurlon), J. Range Manag., 1957, 10, № 4, 151—155 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 5736.

51376. **Механизм разрушения 2,4-дихлор- и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты бактериями. Стинсон, Уокер** (The pathway of breakdown of 2:4-dichloro- and 4-chloro-2-methyl-phenoxyacetic acid by bacteria. Steenson T. I., Walker N.), J. Gen. Microbiol., 1957, 16, № 1, 146—155 (англ.)

Молодые культуры *Flavobacterium peregrinum* и *Achromobacter* sp. активней окисляют 2,4-D (I) и 2М-4Х (II), чем старые. Адаптированные клетки разрушают I с образованием 2,4-дихлорфенола и 4-хлорпирокатехина и II через 5-хлор-2-крезол. Бактерии, выращенные в присутствии I, не окисляют ее изомеров, но окисляют 2,4-дибром-, 4-бром-2-хлор-, 4-хлор- и в меньшей степени 2-хлорфеноксиуксусную к-ты. В. Шильникова

51377. **Замена кольцевания винограда опрыскиванием 2,3,4-трихлорфеноксиуксусной кислотой. Антклифф** (2,3,4-trichlorophenoxyacetic acid as a spray to replace cincturing of currants. Antcliff A. J.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1957, 23, № 3, 242—243 (англ.)

Опрыскивание винограда 0,01- и 0,004%-ными р-рами Na-соли 2,3,4-трихлорфеноксиуксусной к-ты (I) повышает величину кистей и ягод, хотя содержание сахара при этом снижается почти на $^1/_6$. В конц-ии 0,0016% I менее эффективна. 2,4,6- и 2,3,6-трихлорфеноксиуксусные к-ты неактивны, 2,3,5-трихлорфеноксиуксусная менее активна, чем I. К. Бокарев

51378. **Прорастание, рост и продуктивность клубней картофеля, обработанных химическими препаратами. I. Нарушение периода покоя гиббереллoвой кислотой. Раппапорт, Липперт, Тимм** (Sprouting, plant growth, and tuber production as affected by chemical treatment of white potato seed pieces 1. Breaking the rest period with gibberellic acid. Rappaport Lawrence, Lippert L. F., Timm Herman), Amer. Potato J., 1957, 34, № 9, 254—260 (англ.)

Погружение клубней картофеля в р-ры гиббереллo-

вой к-ты (50—2000 *мг/мл*) стимулирует прорастание, ускоряя его на 2—3 недели. Продолжительность обработки (5 и 90 мин.) не влияла на ее эффективность. Картофель развивался быстрее и цвел раньше, чем необработанный. Гиббереллован к-та не выводит из состояния покоя клубни, обработанные за 3 месяца до этого р-ром гидразида малеиновой к-ты в конц-ии 6 *мг/мл*.

Л. Стонов

51379. Методы определения гербицидов и стимуляторов роста. Бокарев К., Хим. средства защиты раст., Сб. перев. и обз. из ин. период. лит., 1957, № 3, 76—97

Обзор зарубежной литературы за 1954—1956 гг. по методам анализа гербицидов и регуляторов роста растений из группы фенолов, CCl_3COOH, фенилуксусной, N-1-нафтилфталаминовой, замещ. феноксиуксусных к-т, эфиров фенилкарбаминовой к-ты и производных индола и гидразида малеиновой к-ты. К. Бокарев

51380 П. Новые соединения фосфора и способ их получения (Nouveaux dérivés du phosphore, leurs procédés de préparation et les compositions qui les contiennent) [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1125943, 12.11.56

Для получения новых Р-производных γ-пирона общей ф-лы: $OC(R^4)=C(R'O)C(=O)CH=CH_2SP(=R^5)OR^2$-$OR^3$ (I), где R^1—H или алкил, содержащий $\leqslant 4$ атомов C, R^2 и R^3 — одинаковые или различные алкилы, содержащие $\leqslant 4$ атомов C каждый, R^4 — H или галоид, R^5 — O или S соль общей ф-лы: $R^2O(R^3O)P(=R^5)$-SMe, где Me — Na или K, вводят в р-цию с производным γ-пирона общей ф-лы: $OC(R^4)=C(R'O)C(=O)CH=$ $=CCH_2R^6$, где R^6 — галоид, остаток сульфата или сульфоната. Пример: смесь 17,5 *г* хлорметил-2-метокси-5-γ-пирона в 100 *мл* метилэтилкетона и 22 *г* 0,0-диэтилдитиофосфата K нагревают 3 часа, добавляют 100 *мл* воды, отделяют маслянистый слой сушат и р-ритель отгоняют в вакууме и получают S-(2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диэтилдитиофосфат, т. пл 62—64°; аналогично получены (в скобках указаны т. пл. в °C): S-(2-окси-γ-пиронилметил-5)-(94—95), S-(2-окси-5-хлор-γ-пиронилметил-6)-(70—80), S-(2-этокси-γ-пиронилметил-5)-0,0,-диэтилдитиофосфат-(46—48); (2-окси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диэтил-(70), (2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диизопропил-(66—68), (2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-ди-*н*-пропилтиофосфат-(60). S-(2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диметил-(76—78), S-(2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-ди-*н*-пропил-, S-(2-метокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диизопропил-(78—80), S-(2-этокси-γ-пиронилметил-5)-0,0-диметилдитиофосфат (76—78). Все I являются системными инсектицидами.

К. Герцфельд

51381 П. Способ получения трифторзамещенных N,N′-дифенилмочевины. Мартин (Verfahren zur Herstellung von trifluormethylsubstituierten N,N′-Diphenylharnstoffen. Martin Herny) [Variapat A.-G.]. Швейц. пат. 315319, 29.09.56

Трифторзамещенные N,N′-дифенилмочевины получают р-цией соответствующих фенилизоцианатов с анилинами. Р-р 220 ч. 4-хлор-3-фторметилизоцианата и 195 ч. 4-хлор-3-трифторметиланилина в 1 *л* сухого CH_3-CN нагревают несколько часов при 95—100° и получают N,N′-бис-(4-хлор-3-трифторметилфенил)-мочевину, выход 90%, т. пл. 231—232°. Аналогично получены (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): N′-4-хлор-3-фторметил-N′-3′,4′-дихлор-, 90, 242—243; N,N′-3,3′-ди-трифторметил-, —, 193—194; N,N′-2,2′-дихлор-5,5′-дитрифторметил-, 80—85, 220—222; N-3-трифторметил-4-хлор-N′-2-хлор-5-трифторметил-, —, 214—215; N-4-хлор-3-трифторметил-N′-3-трифторметил-, —, 179—180; N-4-хлор-3-трифторметил-N-2′,5′-дихлор-4′-трифторметил-, —, 208—210; N-4-хлор-3-трифторметил-N-2′-хлор-4′-трифторметил-, —, 195—196; N-4-хлор-3-трифторметил-N′-3′,4′,5′-трихлор-, —, 304—306; N-4-хлор-3-трифторметил-N′-4′-хлор-, —, 204—206 и N-2,5-дихлор-4-трифторметил-N′-3′,4′-дихлор-дифенилмочевины, —, 235—236. Полученные соединения могут применяться для защиты материалов от повреждений личинками, бабочками, жуками.

А. Грапов

51382 П. Нематоциды. Круккенберг, Хомейер (Nematodenbekämpfung. Kruckenberg Winfried, Homeyer Bernhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1002767, 1.08.57

Для борьбы с нематодами применяют алкилированные 2,5-димеркаптотиадиазолы или их смеси с наполнителями, удобрениями и т. д. В лабор. опытах диэтилмеркаптотиадиазол (I) вызывает 100%-ную смертность *Meloidogyne* spec., *Heterodera schachtii*, *Aphelenchoides ritzemabosi*, *Ditylenchus diptaci* в конц-ии 0,005%, диаллилмеркаптотиадиазол (II) вызывает 100%-ную смертность перечисленных нематод соответственно в конц-ии 0,1, 0,1, 0,001 и 0,01%. В опытах в теплице I и II дают 100%-ную смертность *Meloidogyne* и *H. schachtii* в дозах 50, 100 и 100, 100 *г/м³* — соответственно.

А. Грапов

51383 П. Физиологически активное вещество, предназначенное, в частности, для борьбы с сорняками в посевах культурных растений. Гюндель, Мейер (Pflanzenphysiologisch wirksame Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturen. Gündel Wolfgang, Meyer Eckart) [Henkel & Cie. H. m. b. H.] Пат. ФРГ 962658, 25.04.57

Соединения общей ф-лы $(Hal)_nROCH_2CH_2OCOR^1SO_3$-Me (I), где R — арил, R^1 — алкил, содержащий 1—4 атома C, R и R^1 могут иметь заместители, *n* — целое число преимущественно < 4, Me — ион неорганич. или органич. основания, обладают гербицидным действием. Примерами I являются: Na-соли 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты (II), K-соли 2-метил-4-хлор- и 2,4-дибромфеноксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты NH_4-соль 2,4,5-трихлорфеноксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты, соль пентахлорфеноксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты с морфолином, соль 2,4,6-трихлор-3,5-диметилфеноксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты с циклогексиламином, Na-соль 2,6-дихлоранизоксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты, K-соль 4-хлор-1-нафтоксиэтилового эфира сульфоуксусной к-ты, Na-соли 2,4-дихлорфеноксиэтиловых эфиров 2-сульфопропионовой и сульфоянтарной к-т и т. д. I можно получить взаимодействием эфиров галоидарилоксиэтанолов с галоидкарбоновыми (хлоруксусная (III), 2-хлорпропионовая и т. д.) или ненасыщ. (акриловая, кротоновая, малеиновая и т. д.) к-тами с $NaHSO_3$ или Na_2SO_3. Для получения II эквимолекулярные кол-ва 2,4-дихлорфеноксиэтанола и III нагревают до окончания выделения воды. Полученный 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир III (т. пл. 51°, т. кип. 169—172°/15 *мм*) нагревают в автоклаве при 120—130° с небольшим избытком Na_2SO_3 в присутствии C_2H_5OH и образующийся II очищают перекристаллизацией из C_2H_5OH. Подобно 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфату Na (IV) II является гербицидом для прорастающих семян, но превосходит IV по активности. II можно применять для борьбы с однолетними сорняками в многолетних культурах (спаржа, земляника) в лесных питомниках, картофеле и капусте, напр. опрыскивание почвы 0,5%-ным р-ром II (400 *л/га*) после весенней обработки почвы почти полностью защищает посев земляники от сорняков до момента сбора урожая. I можно применять в смеси с другими гербицидами (IV, изопропил-N-фенилкарбамат, изопропилксантогенат K, монурон, C_6Cl_5OH, CCl_3COOH,

гидразид малеиновой к-ты и т. д.). К. Бокарев

51384 П. **Получение 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты.** Глинский (Preparation of 2-methyl-4-chlorophenoxy-acetic acid. Hlynsky Alex) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2770651, 13.11.56

2М-4Х (I) получают хлорированием продукта р-ции *o*-крезола (II) с $CH_2ClCOOH$ (III) в щел. среде (гидроокиси Na, K, Li, Cs, Rb, особенно Na или K или карбонаты этих металлов) ионом гипохлорита. Хлорирование проводят при pH 7,0—9,0 и при 0°—10°. Примеры. 1. Смесь 57,0 *г* II, 48 *г* III и р-ра 4,2 *г* NaOH в 300 *мл* воды при перемешивании нагревают 30 мин., подкисляют р-ром 20 *мл* конц. HCl в 200 *мл* воды и непрореагировавший II отгоняют с водяным паром. К горячей смеси прибавляют 150 *мл* воды и 65 *г* Na_2CO_3 (pH 7,0—9,0), смесь охлаждают до 0°, вводят при 1—10° 35 *г* Cl_2, подкисляют и полученный I отфильтровывают. Выход 90%-ного I 74,0 *г*. 2. Р-р 61 *г* перегнанного II, 48 *г* III и 41,5 *г* NaOH в 250 *мл* воды нагревают до кипения и подкисляют р-ром 15 *мл* конц. HCl в 200 *мл* воды. Непрореагировавший II отгоняют с паром. Прибавляют 37 *г* K_2CO_3 и 1 *л* воды и смесь охлаждают до 10°. Образующийся при этом осадок растворяют постепенным прибавлением 300 *г* толченого льда. К этой реакционной массе при 5° медленно прибавляют р-р гипохлорита, приготовленный пропусканием 41 *г* Cl_2 в р-р 47 *г* NaOH в 250 *мл* смеси льда и воды (т-ра 0°). Смесь перемешивают 1,5 часа, подкисляют конц. HCl, охлаждают до 10° и выделяют I с выходом 74%, считая на III. К. Бокарев

51385 П. **Метод и состав для уничтожения растительности.** Мак-Куин (Method and composition for the control of the growth of vegetation. McQueen George R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2763539, 18.09.56

2,4-Динитрофенилгидразиды низших алифатич. к-т общей ф-лы: $RNHNHC_6H_3(NO_2)_2$-2,4, где R — ацильные группы, содержащие 1—5 атомов C, обладают гербицидным действием для мелкосеменных трав и могут быть применены для борьбы с этими сорняками в посевах некоторых зерновых и широколиственных культур. Гербициды применяют для обработки почвы, но не для опрыскивания листвы (опрыскивание растений жидкими препаратами гербицидов вызывает ожоги листьев) в дозах 5,5—220 *кг/га*, как таковые или в виде дустов, или жидких препаратов. Через 3 недели после обработки участка земли эмульсией препарата, состоящего из 25 ч. 2,4-динитрофенилгидразида уксусной к-ты, 10 ч. алкилфеноксиполиэтоксиэтанола и 65 ч. ксилола в дозах 13,75 и 55 *кг/га*, полностью погибают просо, росичка, мятлик и канареечник, на 90—100% погибают костер, ежа и райграсс и на 80—100% — различные виды полевицы. Овсюг, кукуруза и фасоль, а также озимая пшеница при обработке в низшей дозе не повреждаются. Высшая доза гербицида повреждает пшеницу на 20%. Препарат, содержащий 2,4-динитрофенилгидразид муравьиной к-ты в дозе 13,75 *кг/га*, действует на перечисленные растения аналогично, повреждая хлопчатник и сою. В дозе 55 *кг/га* он несколько более токсичен. Аналогично действуют на растения 2,4-динитрофенилгидразиды пропионовой, масляной и изомасляной к-т. К. Бокарев

51386 П. **Гербицидный состав и метод его приготовления.** Серл (Weed control composition and method. Searle Norman E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2764478, 25.09.56

Гербициды содержат в качестве действующего начала $\geqslant 1$ тризамещ. мочевины (ТМ) общей ф-лы: $X_n(CH_3)C_6H_4-N_nHCON(R)CH_3$, где X — галоид, особенно Cl или Br, $n = 1$ или 2, R — алкил, содержащий 1—4 атома C и связанный с N, насыщ. атомом C. Ароматич. заместитель имеет $\geqslant 1$ свободное орто-положение по отношению к атому N. ТМ получают, напр. р-цией хлорангидрида N-галоид-*м*-толилкарбаминовой к-ты с алифатич. вторичным амином в инертных р-рителях (диоксан, эфир, анизол (I)). Гербицидные препараты, содержащие 0,5—50% ТМ, готовят обычными способами. Можно прибавлять удобрения, инсектициды, фунгициды и другие гербициды. Так, к 6 ч. $COCl_2$ (II) в 50 ч. ксилола (III) прибавляют р-р 8 ч. 4-хлор-*м*-толуидина в 37 ч. III и смесь кипятят 3 часа. Следы HCl-газа удаляют пропусканием N_2 и р-р смешивают с избытком $(CH_3)_2NH$ (IV). Выделившуюся N-4-хлор-*м*-толил-N′,N′-диметилмочевину (V) перекристаллизовывают из толуола (VI). Выход 7,9 ч., т. пл. 146—148°. Смешением 80 ч. V, 18 ч. бентонита и 2 ч. дибутилфенолдисульфоната Na готовят смачивающийся порошок. Для получения N-4-бром-*м*-толил-N′,N′-диметилмочевины (VII) р-р 24,2 ч. 4-бром-*м*-толуидина и 13 ч. $(C_2H_5)_3N$ (VIII) в 100 ч. I медленно прибавляют к перемешиваемому р-ру 13 ч. II в 75 ч. I. Смесь кипятят 15 мин., охлаждают до т-ры ~ 20°, прибавляют 13 ч. VIII и 7 ч. IV, снова кипятят 10 мин., горячий р-р фильтруют и выделяют VII, т. пл. 153,5—154° (из VI). Дуст VII получают размалыванием смеси 20 ч. VII с 80 ч. талька до величины частиц $< 50\ \mu$. Смачивающийся порошок, состоящий из 70 ч. N-4-хлор-*м*-толил-N′-метил-N′-изопропилмочевины, 4 ч. алкиларилоксиполигликоля и 25 ч. фуллеровой земли, можно применять в виде суспензии в масле, воде или в комбинации масла и воды. Препарат, состоящий из 25 ч. N-4-хлор-*м*-толил-N′-метил-N′-*н*-бутилмочевины, 2 ч. сульфата высшего алифатич. спирта, 3 ч. гулака (диспергатор) (IX) и 70 ч. керосина, можно диспергировать в воде. Гранулированный препарат состоит из 10 ч. N-2,4-дихлор-5-метилфенил-N′,N′-диметилмочевины (X), 3 ч. IX, 1 ч. углеводородного масла, 20 ч. декстрина и 66 ч. фуллеровой земли. Из других ТМ предлагаются: N-2,4-дихлор-3-метилфенил-N′,N′-диметил-, N-4-хлор-*м*-толил-N′-метил-N′-этил-, N-4-йод-*м*-толил-N′,N′-диметил-, N-4-хлор-*м*-толил-N′-метил-N′-*втор*-бутил-, N-4-хлор-*м*-толил-N′-метил-N′-*н*-пропил- и N-4-бром-*м*-толил-N′-метил-N′-бутилмочевина. Для предвсходовой борьбы с сорняками хлопчатника и зерновых применяют опрыскивание суспензий V в дозе 1,1 *кг/га*. Опрыскивание листьев 1%-ным р-ром V и 3%-ным р-ром VII полностью уничтожает пырей. X также эффективен против этого сорняка. 3%-ный р-р VII пригоден для борьбы с гумаем. К. Бокарев

См. также: Родентициды: синтез 50312. Инсектициды: синтез 50252, 50261; произ-во 51220, 51232, 51241; разложение в растениях 19515Бх; токсикология 19078Бх; ДДТ-дегидрохлориназа 19086Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 51231; выделение из растений 19487Бх; предохранение древесины 51658, 51661, 51669, 51670; токсикология 19514Бх; биохимич. действие 19322Бх. Регуляторы роста: синтез 50425, 51255; выделение из растений 19505Бх; превращение в растениях 19452Бх; разложение на свету 19506Бх; разложение ферментами 19064Бх; действие 19507Бх, 19508Бх, 19510—19512Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

51387. **Исследования ягод можжевельника и полученного из них эфирного масла в Болгарии.** Стайков, Панайотов, Борисов (Studi in Bulgaria sulle Bacche di Ginepro e sull'olio essenziale dalle stesse ricavato. Staicov Vasil M., Panaytov Ivan, Borisov Gheorghi), Riv. ital. essenze

profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 11, 559—563 (итал.)

Изучено масло (М) из плодов можжевельника, собранных в горах юго-восточной Болгарии в 1954—1955 гг. После измельчения ягод в муку М извлекают перегонкой с водой или водяным паром, причем в 1-м случае М имеет лучшее качество. М имеет $n^{20}D$ 1,4752—1,4811, d^{20} 0,8497—0,8644, (α) —9,32°, кислотное число 0,64—1,93, эфирное число (ЭЧ) 7,20—12,57, ЭЧ после ацетилирования 14,92—23,71. М содержит терпеновые углеводороды, (α- и β-пинен, лимонен и, возможно, сабинен). Остаток муки после перегонки содержит (в %) 42,80 влаги, 3 золы, 9,02 белка и 6,25 в-в, экстрагируемых петр. эфиром, из которых 20 неомыляемых. Кроме того, в остатке содержится значительное кол-во сахаров. После ферментации остатка и перегонки во фракциях отгона обнаружено 42,6—71,0% спирта (из 25 *кг* муки получают 1050 *мл* отгона, содержащего 57% спирта, обладающего хвойным запахом). Остатки после перегонки применяют как корм для скота. А. Верещагин

51388. Масло цветов *Michelia fuscata* Blume. Е. Бинюань (Flower oil of *Michelia fuscata* Blume. Yeh Ping-Yuan), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1958, 49, № 2, 69 (англ.)

Из 6750 *г* цветов *M. fuscata,* собранных в марте — апреле, экстракцией петр. эфиром (т. кип. 50—65°) при ~20° получают (после отгонки р-рителя) 11,5 *г* (0,17%) темно-коричневого конкрета. Экстракцией абс. спиртом из конкрета получают 4,1 *г* темно-коричневого абс. масла и 7,4 *г* светло-желтого воска. Из 2,8 *кг* листьев *M. alba* DC перегонкой с паром получают 0,1 *г* масла. Из 8,4 *кг* свежего цветущего *Coriandrum sativum* L. (целое растение) экстракцией петр. эфиром получают масло с выходом 0,17%, превышающим выход масла при перегонке с паром (0,12%). Н. Любошиц

51389. Изучение эфирных масел семейства *Orthodon* (Labiatae). LI. Эфирное масло *Orthodon methylchavicoliferum* Fujita. (2). LII. Эфирное масло *Orthodon geranylacetatiferum* Fujita (1). Фудзита, Уэдо (Fujita Yasuji, Ueda Teruo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 764—765, 766—767 (японск.)

LI. Из *O. methylchavicoliferum* получают 0,25% масла (на свежее растение), содержащего (в %): γ-терпинен 3, метилхавикол 75, терпеновые эфиры 2, кариофиллен 10, сесквитерпены типа кадалина и эйдалина 5, сесквитерпеновые (типа кадалина) спирты 5.

LII. Перегонкой с паром из *O. geranylacetatiferum* получают 0,22—0,48% масла (на свежее растение), из которого фракционированием выделяют 80% геранилацетата, ~2,5 *мл* фракции, содержащей главным образом *d*-лимонен, 2 *мл* неидентифицированного терпенового спирта (т. кип. 206°, т. кип. 114—115°/20 *мм*, $n^{30}D$ 1,4849, d_4^{30} 0,8955, $[\alpha]^{31}D$ 5,80°) и 8 *мл* неидентифицированного сесквитерпена типа кадалина (т. кип. 125°/20 *мм*, $n^{30}D$ 1,4721—1,4985; d_4^{30} 0,9118—1,1175). Н. Любошиц

51390. Азулены в эфирных маслах. Филип (The azulenes in essential oils. Philip Robert), Pharmac. J., 1957, 179, № 4895, 135 (англ.)

Обсуждается строение азуленов, их выделение из эфирных масел, синтетич. методы получения и применение в медицине и косметике. Библ. 14 назв. С. Корэ

51391. Ароматерапия посредством эфирного масла лимона. Ровести (L'aromaterapia dell'essenza di limone. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 12, 605—615 (итал.)

Эфирное масло (ЭМ) лимона может служить источником многих лекарственных препаратов. Бактерицидная способность ЭМ сильно увеличивается после активации его различными способами, из которых предложенный автором способ окисления кислородом дает наилучшие результаты (приведен рисунок установки для проведения активации). Исследованиями, проведенными в Миланском ин-те по изучению растительных в-в (Италия), установлено, что ЭМ лимона можно применять для дезинфекции помещений и организма человека, в гинекологии, при заболеваниях дыхательного аппарата, при бронхиальных и легочных заболеваниях, туберкулезе, в стоматологии, в дерматологии, при заболеваниях пищеварительного аппарата, при болезнях уха, горла и носа, при мигрени, невралгии и ревматизмах, при заболеваниях мочевых путей. Библ. 42 назв. А. Верещагин

51392. Смола гальбана и ее применение при отдушивании мыл. Тиц (Galbanum und seine Verwendung bei der Seifenparfumierung. Tietz Robert), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 2, 58—59 (нем.)

Предлагается применение смолы гальбана для отдушивания и фиксации туалетных мыл. Приводятся состав смолы и рецептура приготовления отдушек. Е. Шепеленкова

51393. Смеси и фиксация в духах. Пиктхолл (Mischung und Fixierung in Parfüms. Pickthall Jack), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 8, 235—237; № 9, 264—267 (нем.); Seifen-Oil-Fette-Wachse, 1957, 83, № 17, 485—488; № 18, 511—512—513 (нем.; рез. англ., франц., исп.) Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 7, 712—718 (англ.)

Обсуждается проблема фиксации парфюмерных жидкостей с точки зрения современных понятий о структуре молекул и силах сцепления. Перечислены классы органич. соединений, применяемых в духах, и возможные хим. р-ции между ними при их смешении. Графически показано, что упругость пара смеси двух в-в и отдельных компонентов, входящих в эту смесь, зависит от характера взятых в-в. Сделан вывод, что уменьшению скорости испарения смеси способствуют в-ва с малым мол. весом, низкой упругостью пара и обладающие мол. притяжением к другим компонентам смеси. Показано, что бензилбензоат обладает фиксирующими свойствами. С. Корэ

51394. XI Международный конгресс по косметике. Вена, 27—31 мая 1957 г. (XI. Internationaler Kongress für Kosmetik, Wien, 27.—31. Mai 1957. (Prakt. Chem., Sonderausgabe). Wien, B. M. Leitner, 1957, 81 S., ill.) (нем., франц.)

Краткое содержание докладов, прочитанных на конгрессе (в скобках указаны страницы): Диэта и косметика. Халла (1—2); Растительные трефоны в косметике. Ровести (3—4); Проблемы биологич. регенерации в косметике. Бёглер (5—7); Хозяйственная деятельность в косметич. практике. Фридман (8—10); Основные принципы косметологии. Экштейн (10—11); Истинная и рекламная косметика. Ротеман (14—16); Гормоноиды и гормоны в косметике. Вишман (17—18); Новейшие исследования в биологии: алейрон — биалейрон — применение в косметологии. Авалле (18—22); Об отдушках для косметики. Шмидт (38—41); Терапевтич. косметика. Крулец (43); Смешение и фиксирование в парфюмерии. Пиктхолл (46—48); Растительные средства для шелушения. Брамбилла, Ровести (50—51); Лиофилизированные органич. экстракты в косметике. Бенедикт (51—52); Медовая трава в косметике. Нейман (53—55); Яичный белок в косметич. практике. Фёлькер (55—57); Массаж лимфатич. системы как средство ухода за лицом и телом. Воддер (57—60); К вопросу о противогрибковых косметич. лаках для ногтей. Вацатко (66—68); Действие белковых гидролизатов на кожу. Лоди, Ровести (69—71); Опыты по применению рибонуклеазы в косметике. Мантегацца,

Ровести (71—72); Новейшие данные по применению плаценты в косметике. Клудас (72—75); Усиление действия косметич. препаратов за счет набухания кератина. Питрулла (75—77). Н. Л.

51395. **Эфиры фосфорной кислоты и их применение в косметике. Эльбель** (Phosphorsäureester und ihre Verwendung in der Kosmetik. **Elbel E.**), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 12, 686—683, 691 (нем.)

Эфиры фосфорной к-ты находят широкое применение в косметике как поверхностноактивные в-ва и как в-ва, родственные кожным фосфорсодержащим липидам. Содержание фосфолипидов (лецитина и кефалина) увеличивается от нижних к верхним слоям кожи. Найдено, что свежие слои кожи от эпидермиса до корнума содержат 8—10% липидов (сухих), имеющих в своем составе 25% фосфатидов. Приведены различные марки эмульгаторов (гостафаты), применяемых в косметике для образования эмульсий типа «масло в воде». По мнению автора, эмульсии типа «вода в масле» под действием кожных фосфатидов обращаются и тем медленнее, чем устойчивее эмульсия; эмульсии типа «вода в масле» должны рекомендоваться для спец. целей. Эти эмульгаторы в небольших конц-иях рекомендуется вводить и в спирт. воды и масла для волос. А. Войцеховская

51396. **Молоко и мед. Яновиц** (Milch und Honig. **Janowitz Herbert**), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 1, 14 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечается, что косметич. кремы наряду с жиром должны содержать достаточное кол-во воды (до 70%) и питающие кожу в-ва, проникающие с водой глубоко в кожу. В кремы вводят кожный жир, содержащий холестерин, сквален, витамины Е и Д, триглицериды и связанные насыщ. и ненасыщ. жирные к-ты, экстракты плаценты, биостимуляторы (экстракт Филатова), маточное молочко пчелы. Большое значение для косметич. препаратов имеют пчелиный мед (содержащий комплекс витамина В, аминокислоты и очень небольшие кол-ва маточного молочка пчелы и имеющий pH < 7), сыворотка, получаемая из кислого молока после отделения белковых в-в нагреванием фильтрата до 90° и фильтрацией, богатая молочным сахаром, витамином В и аминокислотами (триптофан, метионин, цистин), имеющая pH 4—5 и содержащая микроэлементы, особенно соли металлов, серу, фосфор. А. Войцеховская

51397. **Красящие вещества в помадах. Швейсхеймер** (Farbstoffe in Lippenstiften. **Schweisheimer W**), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 3, 68 (нем.)

Указаны требования, предъявляемые к лучшим сортам помады. И. Милованова

51398. **Косметические и туалетные препараты. Кемпсон-Джонс** (Cosmetics and toiletries. **Kempson-Jones G.**), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1955, 16, № 187, 51 (англ.)

Приведена рецептура и перечислены требования, предъявляемые к моющим средствам для кожи человека. Н. Л.

51399. **Косметические средства от насекомых. Бергвейн** (Insektenabwehrmittel in der Kosmetik. **Bergwein Karl**), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 11, 619—621 (нем.; рез. англ., франц.)

Для предохранения от укусов комаров, москитов, блох и других насекомых рекомендуют применять лавровое, кайепутовое, эвкалиптовое, гвоздичное, туйевое, цитронелловое, кедровое, кассиевое, березовое, анисовое, сандаловое, тимиановое, камфарное и другие эфирные масла, а также душистые в-ва: терпенилацетат, метилсалицилат, изоамиловые эфиры бензойной, муравьиной и коричной к-т. В практике применяют смесь (в *г*) масел: 50 лаврового, 40 эвкалиптового, 10 туйевого. Из хим. в-в без запаха рекомендуются диметилфталат, бутилмезитилоксалат, эфиры диэтиленгликоля, эфиры малоновой, молочной к-т, 2-гександиол и его производные, 2-фенилциклогексанол и др. Приведено 7 рецептур защитных кремов, содержащих эти в-ва. Б. Рейнгач

51400. **Запах тела, пот и косметическая профилактика. Бергвейн** (Körpergeruch — Schweiß — und die kosmetische Prophylaxe. **Bergwein Karl**), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 571—572 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что старые средства (таннин, формалин) действуют только в щел. среде и вызывают раздражение кожи. Новыми средствами от пота являются: 15%-ный р-р $AlCl_3$ и мазь, состоящая из поливосков и 15% $AlCl_3$. Действие $AlCl_3$ повышается при прибавлении смачивающих средств. Применяют также $Al_2(SO_4)_3$, ацетат Al, двойную уксусноалюминиевую и виниоалюминиевую соли. Хорошим средством является хлоргидроль (комплекс $Al_2(OH)_5Cl$ с сульфаминовокислым Al и солью циркония), который в виде 50%-ного р-ра вводят в кремы, лосьоны и присыпки в кол-ве 20%, $Al_2(OH)_5Cl$, применяемый в виде 50%-ного р-ра, шариков или порошков, смешанную Na-Zr-соль молочной к-ты, которую вводят в лосьоны и порошки в кол-ве 5—15%, и хлорацел $Na_3[Al_2(OH)_5Cl(CH_3H_5O_3)_3]$, вводимый в виде 20—40%-ного р-ра (pH 8). Эти средства комбинируют с дезодорирующими в-вами. При особенно чувствительной коже добавляют дубильные в-ва растений (березовой коры и волшебного ореха). И. Милованова

51401. **Способность жиров и масел, применяемых в дерматологии и косметике, проникать в кожу. Валетт** (Le pouvoir de pénétration à travers la peau des excipients et véhicules utilisés en dermatologue et en cosmétologie. **Valette G.**), Inds parfum., 1957, 12, № 2, 46—48 (франц.)

Некоторые жиры и масла, а также эмульсии типа «масло в воде», способны впитываться кожей, облегчая поглощение растворенных в них активных в-в. Установлено, что ряд в-в, содержащихся в эфирных маслах, напр. α-пинен, мирцен, фелландрен, эвкалиптол, линалил- и геранилацетат, легче проникают через кожу. Изучена способность к проникновению через кожу ряда углеводородов (УВ), спиртов и эфиров. Установлено, что наиболее активными являются УВ, особенно содержащие 6—9 атомов С (гексан, гептан, ментан, толуол, кумол), и УВ терпенового ряда. Спирты алифатич. ряда поглощаются слабее, жирноароматич. спирты не поглощаются совсем. Сложные эфиры (ацетаты спиртов и этиленовые эфиры карбоновых к-т) поглощаются лучше спиртов, но хуже, чем УВ. Уменьшение поверхностного натяжения, увеличение вязкости и способности растворять жиры усиливают способность р-рителей проникать в кожу. Имеет значение также строение и природа применяемых активных в-в. В. Красева

51402. **Физико-химические особенности получения косметических препаратов. Шафт** (Physikalisch-chemische Besonderheiten bei der Herstellung kosmetischer Präparationen. **Schafft G.**), Kosmet. Monatschr., 1957, № 6, 16—17 (нем.)

Эффективность действия активных в-в зависит от их растворимости или степени дисперсности. Переведение трудно- или малорастворимых действующих в-в в водн. р-ре осуществляется при помощи индифферентных в-в, обладающих гидрофильными свойствами, или путем введения гидрофильных групп в гидрофобную молекулу. Циклич. или алифатич. углеводороды переводят в растворимое состояние введением анионоактивной карбоксильной группы, гидрофильной сульфатной группы, сульфонатной или катионоактив-

ной групп. Рекомендуется введение неионных гидрофильных в-в (сахара), обладающих благодаря наличию в молекуле большого кол-ва оксигрупп большой растворимостью в воде, а также полиэтиленгликолей.
А. Войцеховская

51403. Радиоактивный метод контроля наполнения непрозрачных сосудов в поточном производстве. Янушковский В. А., Банашек В. Э., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 5, 26—31

Предлагается для сплошного контроля степени наполнения туб (вместо выборочного взвешивания) установка радиоактивного контролера (РК) наполнения непрозрачных сосудов. Приводятся схемы и подробное описание устройства РК. Принцип действия РК основан на изменении интенсивности радиоактивного излучения, испускаемого источником излучения (Sr^{20}) при прохождении излучения через сечение тубы на ионизационный счетчик. РК устанавливают на тубонабивном автомате. При незаполненной тубе излучение свободно попадает на ионизационный счетчик, при этом срабатывает реле, включающее электромагнит, который открывает заслонку в лотке, направляя незаполненную тубу в приемник для забракованных туб. Данный РК можно использовать для контроля степени наполнения непрозрачных сосудов, а также для контроля плотности набивки папиросных изделий.
В. Кашников

51404 П. Состав для волос. Ден-Бесте (Hair treating composition. Den Beste) [Raymond Lab. Inc.]. Канд. пат. 509522, 25.01.55

Патентуется нетоксичный, гомог., водорастворимый, концентрат для подкрашивания волос, применяющийся в 30—45-кратном разбавлении. Концентрат содержит водорастворимый кислый краситель (4,5—450 *г*), алкилфеноксиполиэтоксиэтанол общей ф-лы $C_6H_4(R)$-$(OR')_xOH$, где $x = 0$—5, R содержит 6—10 атомов C и R' — этилен (4,5—45 *л*), р-ритель низший алифатич. одноатомный спирт (изопропиловый) (114—318 *л*), поливиниловый спирт или водорастворимый эфир целлюлозы (метилцеллюлоза) (2—4,5 *кг*), буферные соли до pH 2—8 (лучше 3,1—3,2) и воду до общего объема 455 *л*.
О. Сладкова

51405 П. Средства для перманентной завивки волос при 20—200°. Зафир, Крамер (Mittel zur dauerhaften Formveränderung von menschlichem Haar bei Temperaturen von 20. bis 200°. Saphir Johannes, Kramer Edwin) [Fa. Hans Schwarzkopf]. Пат. ФРГ 958764, 21.02.57

Патентуемое средство представляет собой жидкость для размягчения волос и их затвердевания при 20—200°, которая состоит из солей серусодержащих к-т (тиогликолевой или других восстанавливающих к-т) с добавлением солей Fe, органич. соединений Fe, Ni, Co или Pt в качестве катализаторов (К), ускоряющих процесс окисления. Вместо указанных соединений металлов в качестве К вводят гемоглобин, хлорофилл или окисляющие ферменты. Окислительные К, соединяясь с восстановителями, могут служить индикаторами для наблюдения конца окисления. Для получения нейтр. или кислой среды добавляют ацетат аммония или другие соли слабых к-т и слабых летучих оснований, а также сульфат Na или другие щел. соли. Средство для горячей завивки содержит (в %): сульфита аммония 8, сульфита Na 3, Fe-NH_4-соли лимонной к-ты 0,1, аммонийлактата 2, аммиака 2; средство для холодной завивки: тиогликолевой к-ты 3, аммиака 3, ацетата аммония 1, хлорного железа 0,1.
И. Милованова

См. также: Терпены и терпеноиды 50472, 50476, 50482; 19491Бх. Эфирн. масла 50477, 50479; 19485Бх, 19492Бх, 19493Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

51406. Нефелометрические исследования фотографических эмульсий с синтетическими полимерами. Нарат, Гернерт (Nephelometrische Untersuchungen an photographischen Kunststoffemulsionen. Narath A., Gernert H.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 1, № 1—12, 204—225 (нем.)

Изложены результаты исследования ряда гидрофильных синтетич. полимеров по нефелометрич. методу, разработанному Амман-Брассом для фотографич. желатины (РЖХим, 1957, 13326). Испытаны поливиниловый спирт (ПВС), полностью гидролизованный смешанный полимеризат (1 : 16) этиленвинилацетат (I), поливинилацетат (II), ацеталь бензальдегид-*о*-сульфокислота — ПВС (III), поливинилпирролидон (IV) и амидированный *н*-бутиламином смешанный полимеризат винилацетат — ангидрид малеиновой к-ты (V). Сравнение проводилось с инертной желатиной (VI). Кривые зависимости мутности (М) от конц-ии (С) полимеров при различной продолжительности и т-ре физ. созревания в случае ПВС резко отличаются от кривых для VI как в нейтр., так и в аммиачных эмульсиях. Скорость (*v*) физ. созревания значительно ниже, чем у VI, причем введение NH_3 снижает *v* при высоковязком ПВС. М сильно возрастает с увеличением конц-ии ПВС от 3 до 6%. Микроэлектронографии показали, что это соответствует увеличению среднего размера зерен эмульсии. С уменьшением вязкости ПВС крутизна подъема кривых М, С уменьшается. Опыты с I показали, что введение этилена в цепочку не оказывает влияния на ход кривых М, С. В случае II (с 12% ацетильных групп) ход кривых М, С подобен кривым для VI; *v* приближается к VI, причем она больше для менее вязкого II. Аналогичные кривые получены с III, но несколько ниже; IV средней и низкой вязкости дают кривые М, С и величину *v*, соответствующие кривым для VI. В случае V *v* соответствует высокоактивной желатине. В отличие от желатины при низких конц-иях V наблюдалось пересечение кривых М, С для различной продолжительности созревания. Из наличия в боковых цепочках IV и V гидрофильной $CONH_2$-группы делается вывод, что такое сходство в хим. строении с желатиной объясняет близкий характер кривых М, С. На характер кривых влияет плотность сольватной оболочки зерна галоидного серебра (ПВС образует плотную оболочку и тормозит созревание, а IV — пористую, не препятствующую созреванию).
С. Бонгард

51407. Контроль отклонений от закона взаимозаместимости в области малой интенсивности освещения с помощью замедлителя проявления — меркаптооксазолина. Ларсон, Левин (Control of low-intensity reciprocity law failure with mercaptooxazoline development retarders. Larson Ernest T., Levine Harold A.), Photogr. Sci. and Engng, 1957, 1, № 2, 59—62 (англ.)

Найдено, что новые замедлители проявления 2-меркаптооксазолины уменьшают отклонение от закона взаимозаместимости интенсивности и времени освещения в области малых интенсивностей. Исследовано влияние этих в-в на сенситометрич. показатели свойств фотографич. материалов. Обнаруженный эффект объяснен тем, что в присутствии меркаптооксазолинов скрытое изображение, образовавшееся в результате средних и больших интенсивностей освещения, обладает слабой проявляемостью.
Ю. Мошковский

51408. Одновременное проявление и фиксирование фотографических эмульсий. Килан (The simultaneous developing and fixing of photographic emulsi-

ова. Keelan Harry S.), J. Photogr. Sci., 1957, 5, № 6, 144—145 (англ.)

При одновременном проявлении и фиксировании уменьшается чувствительность, растет вуаль, снижается прочность эмульсионного слоя и нестабилен р-р. Последние два недостатка устраняются применением алюминатных р-ров. Снижение чувствительности может быть исключено введением триаминофенолтрихлоргидрата в качестве проявляющего в-ва. Использованием фенидона может быть устранен рост вуали. Рекомендуется проявляюще-фиксирующий р-р № 433; гидрохинон 15 *г*, Na_2SO_3 50 *г*, фенидон 10 *г*, алюминиевые квасцы 18 *г*, NaOH 18 *г*, $Na_2S_2O_3$ 110 *г*, вода до 1 *л*. Время обработки пленки панатомик Кодака при 32° 90 сек.; γ-0,99; вуаль 0,22; индекс экспозиции 25,4 ASA; разрешающая способность 70 *линий/мм*. Если уменьшить конц-ию $Na_2S_2O_3$ до 60 *г/л* (р-р № 438), то время обработки при 20° равно 4 мин.; γ-0,81; вуаль 0,21; индекс экспозиции 25, что вполне приемлемо для фотографич. работ. Так как универсального р-ра для одновременного проявления и фиксирования для различных пленок не может быть, то для каждого материала должно быть установлено оптимальное соотношение скорости проявления и фиксирования, которые зависят от толщины, от хим. состава и физ. свойств эмульсионного слоя. Приводятся общие указания по регулированию скорости проявления и фиксирования при одновременном их проведении. К. Мархилевич

51409. **Скорости затворов фотографических аппаратов и светочувствительность пленок.** Мейдингер, Аух (Kamera-Verschlußzeiten und Filmempfindlichkeit. Meidinger W., Auch K.), Photogr. Korresp., 1957, 93, № 10, 147—152 (нем.)

В связи с требованиями к фотографич. материалам в отношении точности соответствия их фактич. чувствительности установленным номинальным величинам, исследовалась точность и воспроизводимость работы фотографич. затворов (З). Результаты измерений работы различных видов З, характеризующиеся величинами процентных ошибок их скорости, ошибок градаций скоростей З и ошибок в отношении воспроизводимости даны в графич. форме и виде таблиц. Сопоставлены величины отклонений чувствительности пленок от номинального значения с величинами отклонений в скорости З. Установлено, что в 63% случаев, относящихся к различным номерам эмульсий одного типа, отклонения в величинах чувствительности были ⩽2/10 DIN, а отклонения в величинах скорости З, перечисленные на отклонения величин чувствительности эмульсий, в 65% исследованных случаев составляли ±1/10° DIN. Поэтому в практич. фотографии необходимо учитывать отклонения не только в чувствительности пленок и показаниях экспонометров, но и в скорости З. Градация скорости характеризуется меньшими отклонениями от указанных номинальных величин. Рекомендуется практически испытывать систему «экспонометр — фотоаппарат — пленка» пробной съемкой. К. Мархилевич

51410. **Исследование светочувствительных материалов для изготовления пластинок.** Цунода, Такэхара, Исибаси, Окадо (Tunoda T., Takehara S., Isibasi A., Ookado T.), Инсацу дзасси, Japan Printer, 1957, 40, № 6, 62—64 (японск.)

51411. **Приготовление и регенерация отбеливающего серебро раствора окислением ферроцианида персульфатом.** Хатчинс, Уэст (The preparation or regeneration of a silver bleach solution by oxidizing ferrocyanide with persulfate. Hutchins Bernard A., West Lloyd E.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1957, 66, № 12, 764—768 (англ.)

В цветофотографич. процессах применяют отбеливающий р-р (I) феррицианида калия, переводящего Ag изображения в присутствии бромистого калия в AgBr, удаляемое фиксированием. Для регенерации ферроцианида в феррицианид можно применить электролитич. метод, окисление подкисленным р-ром бихромата, бромом или хлором и др. В данной работе в качестве окислителя применяли $K_2S_2O_8$. При жесткой воде прибавляют водоумягчающие в-ва, напр. калгон и квадрафос, в конц-ии (в случае умеренно жесткой воды) 0,5 *г/л*. Для уменьшения корродирующего действия феррицианида прибавляют $NaNO_3$ в кол-ве 50 *г/л*. Для приготовления I вычисляют по стехиометрич. отношениям кол-ва $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ и $K_2S_2O_8$, необходимые для получения $Na_3Fe(CN)_6$ в кол-ве из расчета 60 *г/л*. Берут воду в кол-ве 80% конечного объема, прибавляют водоумягчающее в-во, вычисленные кол-ва указанных в-в, а также $K_2Cr_2O_7$, NaBr, антикорродирующие и буферные в-ва; прибавляют избыток $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ в кол-ве 1—2 *г/л*, перемешивают до растворения и добавляют воду до требуемого объема. Для регенерации I производят анализ и добавляют необходимые кол-ва в-в. В результате р-ции $K_2S_2O_8$ с $Na_4Fe(CN)_6$ образуется сульфат, который не оказывает действия при конц-иях до 50 *г/л*. Исследована скорость р-ции (СР) между $Na_4Fe(CN)_6$ и $K_2S_2O_8$ в зависимости от т-ры, конц-ии ионов $Na_4Fe(CN)_6$, $K_2S_2O_8$, KBr и pH. Изменение т-ры от 21° до 27° не оказывало влияния; СР увеличивалась при более высокой конц-ии $Na_4Fe(CN)_6$, мало изменялась от конц-ии $K_2S_2O_8$ в пределах изменения ее ±10% от эквивалентной, несколько увеличивалась с повышением конц-ии KBr и была ниже при pH 3, чем при pH 9. Для определения СР получали спектрофотометрич. кривые реакционных смесей после прибавления $K_2S_2O_8$ через определенные промежутки времени до окончания р-ции. Для характеристики скорости образования феррицианида определяли поглощение (при λ = 302 *мμ*). При избытке $K_2S_2O_8$ в I автоматически происходит регенерация р-ра во время процесса обработки, однако большой избыток $K_2S_2O_8$, напр. до 20 *г/л*, может вызвать ретикуляцию слоя или обесцвечивание красителей. В приложении приведены подробные методики потенциометрич. определения KBr, определения ферроцианида и определение феррицианида и бихромата. К. Мархилевич

51412. **Изготовление ядерных фотографических эмульсий, регистрирующих следы частиц с минимальной ионизацией.** Богомолов К. С., Сиротинская А. А., Дебердеев М. У., Уварова В. М. (Préparation d'émulsions photographiques nucléaires enregistrant les traces de particules au minimum d'ionisation. Bogomolov C. S., Sirotinskaya A. A., Deberdeiyev M. U., Ouvarova V. M.), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 10, 393—400 (франц.)

Изложен принцип однородности эмульсионных зерен, согласно которому для получения максим. светочувствительности при миним. величине вуали на всех стадиях изготовления фотографич. эмульсий необходимо соблюдать условия, позволяющие проводить хим. созревание возможно равномернее на всех галоидосеребряных зернах эмульсии. Рассмотрено влияние условий 1-го созревания, сенсибилизации золотом и колл. стабильности на степень однородности микрокристаллов фотографич. эмульсии. Описано применение сепаратора для отделения твердой фазы галоидного серебра при изготовлении ядерных эмульсий. Приведены основные характеристики эмульсии типа Р. Ю. Мошковский

51413. **Фотоматериалы для репродукционной техники.** Ваттер (Die Fotomaterialien der Reproduktionstechnik. Watter Otto), Fototechn. Rundschau Wiss. und Praxis, 1957, № 4, 125—128 (нем.)

Рассматриваются требования к фототехнич. пленкам в отношении контрастности, светочувствительности и других свойств. Описаны процессы фотомеханич. печати: фототипии, глубокой, высокой и офсетной печати. Приводятся сведения о применении различных пленок в процессах фотомеханич. печати и характеристики 15 сортов пленок Агфа (с указанием типа сенсибилизации, относительной чувствительности при лампах накаливания и дуговом освещении, коэф. контрастности, разрешающей способности): сенсибилизированных и несенсибилизированных фототехнич. пленок типов С, В, А с коэф. контрастности, соответственно равным 1, 2 и 3; пленки КК с двойным эмульсионным слоем, требующей двух экспозиций (одна из них с красным светофильтром) и применяемой для усиления и повышения контраста изображения; фототехнич. пленки со съемным слоем; пленок автолит, принтон, тексопринт и пленки для репродуцирования цветных оригиналов. К. Мархилевич

51414. Светочувствительный материал для изготовления клише. Цунода Такахиро, Дзаире сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, **6**, № 50, 694—701 (японск.)

51415. Тоновоспроизведение в фотогравюре. Гаррисон (Tone reproduction in photo-engraving. Harrison V. G. W.), Indian Print and Paper, 1957, **23**, № 2, 8—9 (англ.)

Краткое изложение содержания лекции, прочитанной в Манчестерском колледже: сущность тоновоспроизведения при растровом способе, градация растровых изображений, кол-во переносимой краски, плотность изображений, передача деталей, применение новой авторастровой пленки (Autoscreen) для получения растрового негатива непосредственно в камере или рамке без применения отдельного растра. К. Мархилевич

51416. Современные методы микрофотографии. Вебер (Fotomikrografija sa suvremenim sredstvima. Weber Karlo), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 8, F-17 — F-20 (сербо-хорв.; рез. нем.)

51417 К. Технология фотографической промышленности. Илинский (Technologia przemysłu fotochemicznego. Ilinski Mikołaj, Warszawa, Filmowa Agencja Wydawn., 1955, 348 s, il, zł 37) (польск.)

51418 К. Сенситометрия и техника измерения свойств фотографических материалов. Лобель, Дюбуа (Sensitometry; the technique of measuring photographic materials. Lobel Leopold, Dubois M. Transl. from the French. London, Focal Press, 1955, 261 pp., ill., 25 sh) (англ.)

51419 П. Способы получения бетаинов цианиновых и бетаинов стирильных красителей. Ристер (Verfahren zur Herstellung von Betain-Cyanin-Farbstoffen und von Betain-Sturyl-Farbstoffen. Riester Oskar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 929080, 16.08.55

Бетаины цианиновых и стирильных красителей (К) получают из сульфоалкилбетаинов гетероциклич. оснований, содержащих метильную или легко отщепляющуюся группу в α- или γ-положении к атому N гетероциклич. кольца. К применяют в качестве сенсибилизаторов фотографич. эмульсий. В присутствии цветных компонент и других вводимых в эмульсии добавочных в-в сенсибилизирующая способность К не изменяется. Пример получения 3-δ-сульфобутил-1′-этилтиахино(2′)-цианинбетаина: 3 *г* этилметилсульфата 2-метилмеркаптохинолина и 3 *г* δ-сульфобутилбетаина 2-метилбензтиазола (I) растворяют в 50 *мл* абс. C_2H_5OH, прибавляют 3 *мл* $(C_2H_5)_3N$, нагревают 1 час при 60° и оставляют на 12 час. К промывают *изо*-C_3H_7OH и перекристаллизовывают (из $CH_3OH + CHCl_3$); выход 2,2 *г*, т. пл. 300°, максимум поглощения 488 *мμ*. I получают нагреванием 15,1 *г* 2-метилбензтиазола и 13,6 *г* δ-бутансультона (II) на масляной бане при 160°; при повышении т-ры до 207°. После охлаждения плава кристаллизуют из C_3H_7OH; выход 21,5 *г*, т. пл. 232—233°. Тот же К получают конденсацией δ-сульфобутилбетаина 2-метилмеркаптобензтиазола (III) с этил-*n*-толуолсульфонатом хинальдина. III получают нагреванием 18,1 *г* 2-метилмеркаптобензтиазола и 13,6 *г* II при 140° (1 час). В аналогичных условиях получены (приведены т. пл. в ° и макс. спектр. поглощения λ*м*μ): 3-δ-сульфобутил-1′-этил-6′-метилтиахино (2′)-цианинбетаин, 323 (из $CH_3OH + CHCl_3$), 488; 3-метил-1′-сульфобутилтиахино-(2′)-цианинбетаин, 223—225 (из $CH_3OH + CHCl_3$), 493, из δ-сульфобутилбетаина хинальтаин, 273°; 3-δ-сульфобутил-3′-этилтиакарбоцианинбетаин, 226° (из CH_3OH), 558, из I и анила 3-этил-2-формилметиленбензтиазолина (IV); 3-этил-3′-δ-сульфобутилтиаселенакарбоцианинбетаин, 243° (из CH_3OH), 563, из IV и δ-сульфобутилбетаина 2-метилбенаселеназола; 3-этил-3′-δ -сульфобутил-5-(1″,3″ -диметилбензимидазолинилиден-2″)-4-кетотиазолинотиацианинбетаин, 342° (из $CH_3OH + CHCl_3$), 488, из 3-этил-5-(1′,3′-диметилбензимидазолинилиден-2′)-роданина, $(CH_3)_2SO_4$ и I; 3-δ-сульфобутил-3′9-диэтил-5′,6′, -диметилтиакарбоцианинбетаин, 286° (из CH_3OH), 555; 3-δ-сульфобутил-3′,9-диэтил-5′,6′-диметил-5 -метоксиселенатиакарбоцианинбетаин, 222° (из CH_3OH), 568, из δ-сульфобутилбетаина 2-метил-5-метоксибензселеназола, 190°; δ-сульфобутилбетаин 2-*n*-диметиламиностирил-5,6-диметилбензтиазола, 312° (из $CH_3OH + CHCl_3$), 520; из δ-сульфобутилбетаина 2,5,6-триметилбензтиазола, 273°; 3-этил-3′-δ-сульфобутилтиакарбоцианинбетаин, 225° (из CH_3OH), 558, из сульфобутилбетаина 2-метиланилиновинилбензтиазола, 207—214°; 3-γ-сульфо-γ-метилбутил-1′-этилтиахино-(2′)-цианинбетаин, 313°, 488; из γ-сульфо-γ-метилбутилбетаина 2-метилбензтиазола, 234°; 3-γ-сульфо-γ-метилбутил-3′,9-диэтилтиаселенакарбоцианинбетаин, 212° (из CH_3OH), 564; NH_4-соль 3,3′-ди-δ-сульфобутил -5,5′ -дифенил-9 -этилоксакарбоцианинбетаин, —, 503; из 2-метил-5-фенилбензоксазола, II и ортопропионовоэтилового эфира (V) в C_5H_5N и $(CH_3CO)_2O$ (3 часа); 3-δ-сульфобутил-3′,9-диэтил-5,5′-дихлортиакарбоцианинбетаин, 296°, 560; из δ-сульфобутилбетаина 2-метил-5-хлорбензтиазола, 308°, и этилметилсульфата 2-метилмеркаптобутенил-5-хлорбензтиазола (VI); 3,3′-ди-γ-сульфопропил-5,5′ -дихлор-9-этилтиакарбоцианинбетаин, 213° (разл.) (из CH_3OH), 554, из γ-сульфопропилбетаина 2-метил-5-хлорбензтиазола, 291°, и V в C_5H_5N (4 часа); 3,1′-ди-δ-сульфобутил-6′,7′-бензтиахиноцианинбетаин, 280—282°, 527, из δ-сульфобутилбетаина хинолина, 240—243°, и δ-сульфобутилбетаина 1-метил-α-нафтотиазола, 282°; 1-этилпроизводное, 291°, 526; К-соль 3,3′-ди-δ-сульфобутилтиадикарбоцианинбетаина из I и перхлората ди-(метиланилида) малонового альдегида в C_2H_5OH и $(C_2H_5)_3N$ при кипячении (2 мин.), 255° (из CH_3OH), 667 *м*μ. Н. Широкова

51420 П. Тетразаиндены в качестве стабилизаторов для фотографических эмульсий, сенсибилизированных полимерами окиси алкилена. Рейнолдс, Сагал (Tetrazaindene stabilizer for photographic emulsions sensitized with alkylene oxide potymers. Reynolds George A., Sagal John, Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2756147, 24.07.56

Для стабилизации фотографич. эмульсий, сенсибилизированных полимерами окиси алкилена и продуктами их конденсации со спиртами, к-тами и аминами, применяют 4-окси-5-карбокси-1,3,3а,7-тетразаинден (I), который вводят в эмульсию в кол-ве от 0,2 до 1,0 *г* на моль галоидного серебра. Для получения I смесь 3-амино-1,2,4-триазола (0,05 моля) и диэтилэтоксимо-

тиленмалоната (0,05 моля) в 35 *мл* лед. уксусной к-ты загревают в течение 3 час с обратным холодильником. После охлаждения получают 4-окси-5-карбэтокси-1,3,3а,7-тетразаинден (II), который кристаллизуют из водн. р-ра метилового спирта. Смесь II и 1 н. HCl нагревают с обратным холодильником в течение 5 час. и отделяют осадок I. Ю. Мошковский

51421 П. **Изготовление фиксирующих порошков.** Крайдел, Виитала, Стампфли (Preparation of fixing powders. Kridel Donald J., Wiitala Edwin S., Stambli Joseph Gail) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2759823, 21.08.56

Сухие смеси в-в для фиксирующих р-ров изготовляют при уменьшении распыления порошков во вращающемся смесителе. Уменьшение распыления достигается прибавлением к смешиваемым в-вам некоторых в-в, вызывающих слипание частиц смеси, напр. тростникового сахара (I), смеси декстрозы и декстрина, цитрата натрия (II), полиэтиленгликоля (III). Пример 1. Состав фиксирующей смеси: $Na_2S_2O_3$ 65 *г*, $NaHSO_3$ 11 *г*, CH_3COONa 10 *г*, борная к-та 4 *г*, аммиачные квасцы 10 *г*. Первые три в-ва смешивают и смесь обрабатывают 30%-ным р-ром глюкозы в кол-ве 1,9% от веса смеси. Обработанный порошок выгружают из смесителя и смешивают с квасцами и борной к-той. Конечное содержание глюкозы составляет 0,5%. Пример 2. Первые три в-ва смешивают и обрабатывают 8,5%-ным р-ром III в кол-ве 5,7% от веса порошка. Дальнейшие операции — как в первом примере. Конечное содержание III составляет 0,5%. Приведены примеры с применением I и II. К. Мархилевич

51422 П. **Способ получения прямого позитивного изображения на галоидосеребряном эмульсионном слое.** Бин, Расселл (Verfahren zur Erzeugung eines direkt-positiven Bildes in einer Halogensilber-Emulsionsschicht. Bean Frederic Roland, Russell Harold Daniel) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 925691, 28.03.55

Для прямого получения позитивов галоидосеребряные слои, с образующимся внутренним скрытым изображением (СИ) после экспонирования проявляют в присутствии по меньшей мере одной из нафтилгидразинсульфокислот (I), вводимых в проявитель (II) или эмульсию. I позволяют получать прямым способом позитив без введения в II окисляющих в-в и без продувания воздуха. Для указанных целей можно применять AgBr-, AgBr, J- и AgCl, J-эмульсии как оптически несенсибилизированные, так и содержащие красители для оптич. сенсибилизации или для процесса обращения. Эмульсию не подвергают созреванию, а в случае созревания в нее не вводят сернистых сенсибилизаторов. Особенно подходящи эмульсии с высоким (10—40 мол.%) содержанием AgJ, способные образовывать глубинное СИ. Пригодной для получения глубинного СИ считают такую, которая после экспозиции под шкалой освещенностей от 1/100 до 1 сек. образует при проявлении в течение 3 мин. при 20° глубинным II (гидрохинон 15 *г*, метол 15 *г*, Na_2SO_3 50 *г*, KBr 10 *г*, NaOH 25 *г*, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 20 *г*, вода до 1 *л*) максим. почернение, превосходящее $\geqslant 10$ раз максим. почернение, получаемое при проявлении поверхностным II (глицин 10 *г*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 100 *г*, вода до 1 *л*) в течение 4 мин. при 20°. Экспонированный эмульсионный слой для получения глубинного СИ обрабатывают в II, содержащем одну или несколько I, или в II без I, если I введены в эмульсию. Для проявления пригодны, напр. обычные феноловые и *n*-аминофеноловые II (метол, гидрохинон, пирокатехин, 2-метилгидрохинон, 2-хлоргидрохинон, *n*-аминофенол и пирогаллол). II, в зависимости от активности вводимого I, должен иметь pH от 8,5 до 13, предпочтительно 10—12. Из I пригодны, напр., следующие: 1-нафтилгидразин-6-сульфокислота, -4-сульфокислота, -7-сульфокислота, 4-бром-1-нафтилгидразин-7-сульфокислота, 2-нафтилгидразин-7-сульфокислота, 6-сульфокислота, -4,8-дисульфокислота и -5,7-дисульфокислота. Пример. Эмульсию наносят на подложку, сушат, экспонируют с источником света 3000° К и проявляют от 1 до 5 мин., при 24° в II: метол 5 *г*, гидрохинон 10 *г*, Na_2SO_3 75 *г*, NaOH 10 *г*, 5-метилбензотриазол 0,2 *г*, 1-нафтилгидразин-6-сульфокислота 4 *г*, вода до 1 *л*. При проявлении непосредственно образуется позитивное изображение. Хотя эффект обращения не требует ни движения II, ни окисляющих в-в, почернение вызывается действием O_2 воздуха. Активное соединение, образующееся из производного гидразина, очень устойчиво в II. Для образования почернения достаточно кратковременного действия атмосферного O_2 без продувания воздуха, что представляет преимущество при проявлении в вертикальных баках. К. Мертц

51423 П. **Способ изготовления фотографического цветного изображения.** Мёссен (Verfahren zur Herstellung eines photographischen Mehrfarbenbildes. Meeussen Louis A. M.) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Пат. ФРГ 939423, 23.02.56

Для улучшения цветовоспроизведения фотографич. многослойный материал при цветном проявлении подвергают дополнительному освещению. В известных случаях свет, прошедший через фотографич. материал, прежде чем снова направить на материал, трансформируют в излучение другой длины волны флуоресцирующим экраном или электронно-лучевой трубкой. Выбор спектрального состава света для 2-ой экспозиции и стороны, с которой вторично освещают пленку, зависит от ее строения. 2-ое экспонирование может проводиться в цветном проявителе, при допроявлении, промывке и даже после промывки. Многослойную пленку обычного строения в отношении размещения компонент и сенсибилизации слоев с желтым фильтровым слоем освещают при цветном проявлении с двух сторон зелеными лучами. В результате освещения со стороны нижнего слоя, в среднем, зеленочувствительном слое образуется малоконтрастное пурпурное позитивное изображение с голубого негатива для коррекции вредного поглощения голубого красителя в зеленой зоне. В результате освещения со стороны верхнего слоя, в среднем слое также образуется мягкое пурпурное позитивное изображение с желтого негатива для коррекции вредного поглощения желтого красителя в зеленой зоне. Пленку без фильтрового слоя с измененным строением (нижний слой — синечувствительный, желтая компонента; средний — красночувствительный, голубая компонента; верхний — зеленочувствительный, пурпурная компонента) освещают при цветном проявлении со стороны эмульсии синими и красными лучами, в результате чего компенсируется вредное поглощение пурпурного и голубого изображений в синей зоне и пурпурного изображения в красной зоне, а со стороны основы зелеными лучами, в результате чего компенсируется вредное поглощение зеленых лучей желтым и голубым изображениями. Трансформация света в длинноволновые или коротковолновые лучи флуоресцирующим экраном или электронно-лучевой трубкой значительно облегчает цветовую коррекцию. При проявлении 3-слойной пленки обычного строения ее освещают со стороны основы зелеными лучами и трансформируют прошедшие лучи в синие. Направляя эти синие лучи на верхний слой, получают в нем желтое маскирующее изображение, компенсирующее вредное поглощение голубого и пурпурного изображений в синей зоне. Преимущество способа заключается в том, что цветовая коррекция достигается без изменения строения фотографич. 3-слойного материала с применением

обычных компонент и без усложнения обработки. Необходим лишь небольшой источник света определенного спектрального состава для освещения пленки в процессе цветного проявления. К. Мертц

51424 П. Способ придания диффузиоустойчивости растворимым соединениям при введении их в гидрофильные слои или пленки. Валь, Клейнер, Леман, Пипер (Verfahren zur diffusionsfesten Einlagerung löslicher Verbindungen in hydrophile Schichten und Filme. Wahl Ottmar, Kleiner Helmut, Lehmann Wolfgang, Pieper Gustav) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 928268, 29.08.55

Для придания диффузиоустойчивости распределенным в фотографич. слоях растворимым, бесцветным и окрашенным, преимущественно кислотным, органич. в-вам в указанные слои вводят высокомолекулярные диффузиоустойчивые азотистые основания ф-лы $[-X-N(R)-Y-]_n$ (I), их соли ф-лы $\{-CH[CON(R')-X-N(R'')(R''')]-CH_2-\}_n$ (II) или четвертичные производные ф-лы $\{-CH(COOH)-CH[CON(R')-X-N(R'')(R''')]-CH_2-(Z)CH-\ n$ (III), где X и Y — 2-валентные органич. остатки; R, R′, R″, R‴ — H, алкил, аракил, арил или гетероциклич. остатки или их замещ. производные; Z—H, галоид, CN, COOH, COOR, OH, OR, алкил, аралкил, арил; $n > 10$. II и III водорастворимы и способны образовывать производные с органич., преимущественно кислотными соединениями. Преимущество способа заключается в придании вводимым в-вам временной диффузиоустойчивости, что в ряде случаев необходимо (напр., при введении фильтровых красителей в многослойную пленку) или желательно (напр., для удаления избыточных цветных компонент из пленки после проявления). I можно применять в виде II органич. к-т (напр., CH_3COOH) или III. Вследствие макромолекулярной структуры они не диффундируют внутри застуденелого или сухого слоя коллоида. Можно получать I с диффузиоустойчивостью при определенных pH, и изменением pH регулировать диффузиоустойчивость в-в. Это позволяет, напр., работая в нейтр. среде, введением I закреплять диффундирующие в-ва в слое на время изготовления и хранения слоя и удалять эти в-ва из слоя на более поздней стадии, перейдя к другому pH напр. обработкой в щел р-ре. Кол-во вводимого I зависит от кол-ва вводимых кислотных в-в; обычно достаточно вводить I не более 10% от кол-ва коллоида. Наиболее подходят полимочевины, полиамиды (особенно полиоксиамиды), сложные полиэфиры и их полимеризаты, полиуретаны, а также все в-ва, содержащие в основной или боковой цепи атом N основного характера. Пригодны также высокомолекулярные в-ва с амино- или иминогруппами, а также полиимины. Примеры. 1. В 100 *мл* 8%-ного р-ра желатины растворяют 0,25 *г* полиэтиленимина, добавляют водн. р-р 0,4 *г* тартрацина и доводят pH до 7,0. Для удаления примесей, напр. неорганич. солей, можно р-р застуденить, измельчить и промыть. Краситель не диффундирует в геле при последующем нанесении р-ра в качестве желтого фильтрового слоя пленки. Проявляющими р-рами с pH 8—12 краситель вымывается. 2. К 1 *л* AgBr-эмульсии добавляют 15 *г* 1-окси-5-бензоиламино-4-сульфокислоты, растворенной в разб. р-ре NaOH, и вводят 8 *г* четвертичного NH_4-основания или его HCl-соли, получаемых поликонденсацией 1,6-гексаметилендиизоцианата с 8,8-диаминопропилметиламином с алкилированием бензилхлоридом. Эмульсию наносят на подложку, сушат, экспонируют и проявляют *n*-диэтиламиноанилином с образованием в слое синего красителя. Цветная компонента и образующийся из нее краситель не диффундируют в соседние слои многослойной пленки. К. Мертц

51425 П. Метод изготовления пленок для фотографических целей. Валь (Verfahren zur Herstellung von Filmfolien für Photozwecke. Wahl Karl) [Emimeta — Fabrikations-Anstalt]. Пат. ФРГ 962664, 25.04.57

Качество цветного растра, получаемого прессованием в блок окрашенных в массе в различные цвета пленок с последующим срезанием слоев цветного растра перпендикулярно к плоскости спрессованных пленок, улучшают тем, что окрашенные пленки из целлулоидного материала вначале обрабатывают метилформиатом, после чего прессуют в блок. Срезанные слои цветного растра обрабатывают жидкостями для набухания, а затем проглаживают под давлением. Обработка метилформиатом препятствует диффузии красителей в смежных слоях и обеспечивает большую прочность склеивания окрашенных пленок, позволяющую делать с блока очень тонкие, прозрачные срезы, которые затем соединяют с подложкой фотопленки. Б. Коростылев

51426 П. Способ фотомеханического получения печатных форм. Нёйгебауэр, Томанек (урожд. Кунитцер) (Verfahren zur photomechanischen Herstellung von Druckplatten. Neugebauer Wilhelm, Tomanek Martha) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 945673, 12.07.56

Патентуется способ фотомеханич. получения печатных форм, отличающийся применением материала, в котором на Al-пластинку или пленку нанесен слой из

$-SO_2NHA$ I, где Y = $>C{=}CHR$

ариламидов 9-метиленфлуорен-2-сульфокислоты (I) общей ф-лы, где R — арил, аралкил, аралкилен или гетероциклич. остаток; A — арил. Могут применяться как индивидуальные I, так и их смеси, что предотвращает кристаллизацию. I наносят на подложку преимущественно в виде р-ров в органич р-рителях (сп., диоксан, пиридин, бзл. или их смеси). Материал хорошо хранится даже при неблагоприятных условиях. Для получения печатной формы высушенный слой экспонируют светом дуговой или ртутной лампы и обрабатывают разб. щел. р-ром (NaOH, Na_2CO_3, Na_3PO_4), который может содержать органич. р-рители (этиловый или метиловый сп., ацетон, метилэтилкетон). После промывания водой слой натирают разб. к-той, предпочтительно H_3PO_4, и одновременно или последовательно наносят жирную краску. I получают конденсацией соответствующего ариламида флуорен-2-сульфокислоты с ароматич. аралифатич. или гетероциклич. альдегидом. Напр., 2-сульфанилидо-9-(4′-нитробензаль)-флуорен (т. пл. 228—232°) получают при 10-часовом кипячении спирт. р-ра 2-сульфанилидофлуорена и 4-нитробензальдегида в присутствии Na-этилата. Указано применение 2-сульфанилидо-9-пиперонилиден- (т. пл. 166—168°), 2-сульфанилидо-9-пиридинилиден-(т. пл. 205°), 2-сульфо-α-нафтиламино-9-(4′-метоксибензаль)-(т. пл. 223—224°), 2-сульфанилидо-9-циннамилиден-(т. пл. 241—242°), 2-сульфанилидо-9-(4′-метоксибензаль)- (т. пл. 295°) и 2-сульфанилидо-9-фурфуральфлуорена (т. пл. 150—152°), а также терефталаль-2,2′-дисульфанилидодифлуорена (т. пл. 250°). С. Бонгард

51427 П. Способ изготовления фотографических позитивных эмульсий для офсетной печати. Журек, Пёрецкий (Sposób otrzymywania emulsji światłoczułej do kopii pozytywowej przy technice offsetowej w drukarstwie (Fotolito). Żurek Bolesław, Piorecki Leopold) [Krakowskie Zakłady Gra-

ficzne. Przedsiębiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 38093, 20.01.56

Фотографические эмульсии для позитивных пленок, применяемых в офсетной печати, обычно получают с введением гуммиарабика, а также молочной к-ты, денатурированного спирта и сульфата меди. Предлагается вместо трудно доступного и сравнительного дорогого гуммиарабика применять камедь вишневых и черешневых деревьев, а молочную к-ту, спирт и $CuSO_4$ заменять двухромовокислым аммонием и лимоннокислым калием. Пример. Для получения 1,5 *л* фотографич. эмульсии 100 *г* вишневой или черешневой камеди растворяют в 1,1 *л* воды без нагревания. Затем в 400 *мл* теплой воды растворяют 50 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и 4 *г* лимоннокислого калия. Этот р-р прибавляют к р-ру камеди и фильтруют. Изготовленные светочувствительные слои проявляют обычными способами. Вишневая или черешневая камедь дает в 3 раза больший выход продукта, а замена молочной к-ты, денатурированного спирта и сульфата меди значительно упрощает и удешевляет получение светочувствительного материала для офсетной печати.

А. Вжесинский

См. также: Теория фотографич. процесса 49673, 49674, 49678—49680. Сенситометрия суспензий AgBr 49677. Проявление 49675. Фотографич. эмульсии 49682

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

51428. Новое в области облагораживания и использования каменных углей. **Реринк, Гумц, Лемке, Бек** (Die neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Veredlung und Verwendung von Steinkohle. Reerink W., Gumz W., Lemke K., Beck K. G.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, 7, № 11—12, 233—240 (нем.)

Обзор достижений ФРГ за последние 2 десятилетия в области энергохим. использования каменных углей. Рассматриваются вопросы углеобогащения, брикетирования и коксования каменных углей, получения и переработки ценных продуктов углехимии, а также вопросы газификации и использования низкосортных высокозольных углей для сжигания в топках. Библ. 31 назв.

Н. Гаврилов

51429. Рентгеновские исследования ультратонкой структуры угля. II. Распределение атомов в витрините каменных углей. **Нелсон** (X-ray studies of the ultrafine structure of coal. II. Atomic distribution functions of vitrinite from bituminous coals. Nelson J.), Fuel, 1954, 33, № 4, 381—393 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 51829.

51430. Германий в польских бурых углях. **Грегорович** (German w krajowych węglach brunatnych. Gregorowicz Z.), Przem. chem., 1957, 13, № 12, 700—701 (польск.; рез. русск., англ.)

Спектроскопическими анализами ~100 проб золы польских бурых углей установлено, что содержание GeO_2 в них составляет 0,0003—0,0056%. При этом зависимости между кол-вом Ge и глубиной угольного пласта не обнаружено.

К. З.

51431. Исчерпывающее расщепление гуминовых кислот землистого бурого угля металлическим натрием в жидком аммиаке. **Кухаренко Т. А., Введенская Т. Е.**, Докл. АН СССР, 1956, 109, № 2, 322—324

51432. Оптические свойства растворов гуматов и золей гуминовых кислот. **Александрова Е. М., Лидина Н. Г.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 36—46

Исследованиями установлено, что оптич. плотности можно определять по конц-ии гумата Na по калибровочной кривой. Оптич. метод позволяет контролировать переход р-ра гумата в золь гуминовой к-ты, вызванный добавлением HCl-к-ты.

У. Андрес

51433. Подготовка углей для коксования. **Лемке** (Gedanken zur Aufbereitung von Kokskohle. Lemke Kurt), Glückauf, 1958, 94, № 3—4, 121—125 (нем.)

Рассмотрена возможность произ-ва кокса из менее качеств. углей. Рекомендовано применение способов углеподготовки с промывкой. Приводится схема углеподготовительных операций для жирных и газовых углей производительностью 200 *т/ч* готового продукта.

Н. Гаврилов

51434. К вопросу обессеривания донецких углей. **Оглоблин Н. Д.**, Науч. тр. Харьковск. горн. ин-т, 1956, 3, 127—134

Показано, что в процессах обогащения угля удаляется, в основном, колчеданная форма S, составляющая 59% всего содержания S. Для повышения эффекта обессеривания автор рекомендует раздельную флотацию тонких и крупных классов угля.

М. Липец

51435. Пенная флотация угля; сравнение результатов опытов по периодическому и непрерывному процессам. **Ивсон** (Froth flotation of coal: comparison of the results of batch tests and continuous tests. Eveson G. F.), J. Inst. Fuel., 1955, 28, № 178, 545—548 (англ.)

51436. Работа отсадочной машины и кривые обогатимости. **Ловречек, Попович, Бауман** (Rad na plakalici i separacijski diagrami. Lovreček Ivan, Popović Milivoj, Bauman Egon), Kemija n industriji, 1956, 5, № 11, 277—283 (сербохорв.; рез. англ., франц., нем.)

Проведены эксперим. работы по сопоставлению результатов отсадки различных сортов югославских углей на ручной отсадочной машине и полупромышленной отсадочной машине типа «Гарц». Результаты работы обеих машин интерпретировались с помощью кривых обогатимости, предложенных Анри. Полученные на обеих машинах для одних и тех же углей кривые имеют аналогичный ход. Авторы считают, что по кривым Анри возможно не только оценивать обогатимость углей, но и сопоставлять работу различных отсадочных машин.

У. Андрес

51437. Влияние влажности, измельчения и добавки масел на насыпной вес коксовых углей. **Эхтерхофф** (Untersuchungen über den Einfluß von Wassergehalt, Körnung und Ölzugabe auf das Schüttgewicht der Kokskohle. Echterhoff Heinrich), Glückauf, 1958, 94, № 3—4, 110—121 (нем.)

Влияние указанных факторов изучено на опытной установке с емкостью мерника 315 *л*. Для углей с различной степенью обуглероживания и выходом летучих в-в 20—33,5% наблюдается минимум насыпного веса при влажности 8—10%. Опыты с добавками нефтяных, каменноугольных и буроугольных, а также некоторых флотационных масел и ряда алкилароматич. соединений с длинными цепями показали возможность значительного повышения насыпного веса при обычных в практике величинах влажности 6—10%. Наибольшее влияние оказывали нефтяные масла.

Н. Гаврилов

51438. Применение нефтебитума в качестве связующего вещества при брикетировании каменного угля. **Звенигородский Г. З., Коломейцев В. С.**, Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 4, 39—45

Проводилось брикетирование угля с применением нефтебитума (НБ) в кол-ве 7% к весу сушонки, при

давлении прессования 175 *кГ/см*²; для сравнения брикетировался уголь с таким же кол-вом каменноугольного гранулированного пека. При испытании брикетов (Б) выяснено, что с НБ марок III, IV и V получаются более прочные Б, чем с каменноугольным пеком; слипаемость меньше всего с НБ марок IV и V, а с НБ марки V дает хрупкие Б. При полупромышленной оценке брикетируемости каменноугольной мелочи с НБ марки IV установлено, что крупность прессуемого угля должна быть ⩽6 *мм*, влажность сушонки ⩽4%, т-ра 70—80°; наиболее экономично примешивать НБ в жидком виде (снижение расхода НБ на 1,0—1,5%). Полученные Б отличаются влагостойкостью. Приведена технологич. схема установки по разжижению и смешению НБ с углем. А. Вавилова

51439. Коксохимическая промышленность. Д и о н и с и е (Industria cocsochimică. D i o n i s i e R a d u), Paza contva, incendiilor, 1956, № 2, 27—32 (рум.)

Популярная статья, посвященная технологии коксования углей и получению хим. продуктов коксования. К. З.

51440. О развитии углехимической промышленности. Л е н а р т о в с к и й (Na marginesie dyskusji o rozwoju przemysłu węglopochodnych. L e n a r t o w s k i M.), Przem. chem., 1955, 11, № 10, 555—556 (польск.)

Краткий технико-экономич. анализ развития переработки каменноугольной смолы. A. Wielopolski

51441. Опыты коксования в полузаводском масштабе. Р е р и н к, Э х т е р х о ф ф, Б е к (Verkokungsversuche in halbtechnischem Maßstab. R e e r i n k W i l h e l m, E c h t e r h o f f H e i n r i c h, B e c k K u r t - G ü n t h e r), Glückauf, 1958, 94, № 3—4, 102—110 (нем.)

Опытами коксования 5 образцов углей с выходом летучих в-в 19,4—32,6% в полузаводской печи размером 1000 × 450 × 700 *мм* и емкостью 315 *л* и в реторте Иенкнера показано хорошее совпадение результатов в отношении выходов и качества кокса с производственными данными, полученными на заводских печах. Изучено влияние на прочность и качество кокса температурного режима, добавки в шихту минер. масла и коксовой мелочи. Прочность кокса возрастает при увеличении добавки коксовой мелочи до 2%, после чего снижается. Н. Гаврилов

51442. Влияние зернистости угля на прочность кокса. М е д р ж и ц к и й (Vliv zrnitosti uhlí na pevnost koksu. M e d ř i c k ý Z d.), Paliva, 1958, 38, № 1, 13—14 (чешск.; рез. нем., русск.)

Сообщаются результаты предварительных опытов коксования ящичных проб чешских углей различной степени дробления с целью изыскания возможности повышения механич. прочности кокса. Сделаны практич. выводы по дроблению и шихтовке углей на коксовых установках. К. З.

51443. Улучшение качества кокса трамбованием и увеличением высоты коксовой печи. П а т е л (Coal carbonization. Improvement in coke quality by stamping and increased oven height. P a t e l M. S.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 5, 195—200 (англ.)

Рассмотрены возможности произ-ва качеств. кокса с использованием слабококсующихся углей путем изменения ситового состава шихты, увеличения высоты коксовых печей либо трамбования шихты в камерах. Отмечается, что в коксовых печах высотой 6 *м* удается, используя трамбование, увеличить насыпной вес шихты с 10% влажности с 880 до 1100 *кг/м*³. Дан обзор развития процесса трамбования и применяемых трамбовочных машин. Библ. 15 назв. Н. Лапидес

51444. Газ и кокс из некоксующихся углей.— (Gas and coke from non-caking fuels.—), Coke and Gas, 1956, 18, № 208, 347—352 (англ.)

Освещены итоги работ в ряде стран Западной Европы и в Австралии по произ-ву газа и металлургич. кокса из некоксующихся углей преимущественно путем приготовления брикетов и последующей переработки их. Н. Гаврилов

51445. Подготовка каменноугольной смолы к переработке. А н т ы п к о И. Г., Кокс и химия, 1956, № 1, 56—59

Коррозия аппаратуры каменноугольной смолой вызывается содержащимся в ней NH_4Cl. Высказаны рекомендации по подготовке смолы для устранения коррозии. Б. Товбин

51446. Химические соединения в каменноугольной смоле. Часть II. Соединения серы. Ю р к е в и ч, Р о с и н с к и й (O związkach występujących w smole węglowej. Część II. Związki siarki. J u r k i e w i c z J a n, R o s i ń s k i S t e f a n), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 2, 62—65 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены систематизированные данные по сернистым соединениям, выделенным из каменноугольных смол; высказаны гипотетич. представления о хим. р-циях, которые могут протекать в процессе образования смол. Часть I см. РЖХим, 1958, 12454. К. З.

51447. Каменноугольная смола и ее производные. Переработка каменноугольной смолы. Г ё т ч (Steenkoolteer en haar derivaten. De verwerking van steenkoolteer. G o e t t s c h G.), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 10, 211—215 (гол.)

Приведено описание перегонки смолы в периодически действующих кубах и в непрерывно действующих установках систем Вильтона, Копперса и Абдерхальдена. Н. Богданов

51448. Каменноугольная смола и ее производные. Продукты, получающиеся при дистилляции и их переработка. Г ё т ч (Steenkoolteer en haar derivaten. De primaire pproducten ontstaan bij de destillatie en de verwerking daarvan. G o e t t s c h H.), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 12, 252—256 (гол.)

Описаны переработка аммиачной воды и сырого бензола, а также получение пиридиновых оснований, фенолов и нафталина. Н. Богданов

51449. Особенности состава и переработки сырого бензола Губахинского коксохимического завода. С а л ь н и к о в В. В., Ф и л и п п о в А. А., Кокс и химия, 1957, № 10, 42—46

Сырой бензол Губахинского коксохими. з-да характеризуется повышенным содержанием непредельных, сернистых и несульфирующихся соединений, с чем связана трудность его очистки. Внедрена новая технологич. схема переработки сырого бензола, особенности которой состоят в выделении головной фракции из бензольной и толуольной после их смешивания, в отгоне бензола на окончательной ректификации непрерывным процессом, а толуольного остатка — периодическим, при этом выделяют (кроме стандартных продуктов) промежуточные фракции с повышенным содержанием примесей. Их подвергают дополнительной сернокислотной очистке, после чего возвращают на ректификацию. Внедрение этой схемы ректификации дало з-ду условную экономию в 1,3 млн. руб в год. М. Пасманик

51450. Трехколонная схема непрерывного отбора чистого бензола и толуола. Л а б к о в У. Б., Кокс и химия, 1957, № 8, 50—52

Трехколонная схема работы при разгонке смеси бензол-толуол-ксилол позволяет увеличить производительность по выработке толуола в 2 раза, одновременно улучшив его качество по пределам кипения и бромному числу. Кол-во промежуточной фракции уменьшается на 50%, что дает увеличение выхода чистых продуктов, снижение потерь и расхода пара, а также упрощает обслуживание и регулировку коллон. Приведена схема трехколонной установки. М. Пасманик

51451. **Разделение ксилолов. Селективное образование твердых соединений с четыреххлористым углеродом.** Иган, Лути (Separation of xylenes. Selective solid compounds formation with carbon tetrachloride. Egan Clark J., Luthy Raymond V.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 2, 250—253 (англ.)

51452. **Исследование возможности использования фенолов, содержащихся во фракции, получаемой при отпарке пека в отпарной колонне.** Копелевич Г. В., Билым Л. М., Кокс и химия, 1956, № 3, 45—47

Проведены опыты по промывке фракции фенолов, полученной при отпарке пека в отпарной колонне, в смеси с тяжелой фракцией 15- и 15%-ными р-рами щелочи. Лучшие результаты получены с 5%-ным р-ром. М. Липец

51453. **Газо-жидкостная хроматография. I. Данные по удерживаемому объему фенолов.** Эрвин, Митчелл (Gas-liquid chromatography. I. Retention-volume data of certain tar acids. Irvine L., Mitchell T. J.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 1, 3—6 (англ.)

Приводятся данные по определению исправленного удерживаемого объема на 1 *г* стационарной фазы для 30 фенолов полукоксовой смолы, полученные с помощью хроматографич. анализа на колонке высотой 122 *см*. Через колонку непрерывно продувался азот со скоростью 6—12,5 *см³/мин*. Определения проведены при т-рах 135, 155 и 183°. В качестве нагревающих жидкостей использовали моноэтиловый эфир этиленгликоля, циклогексанон и 2-этилгексанол. Наибольшая степень разделения получена при 135°; с повышением т-ры точность разделения снижалась. Н. Лапидес

51454. **Методы очистки торфяных фенолов.** Элькинд Л. Б., Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 57, 214—218

Продувкой перегретым до 300° паром р-ра фенолятов, полученных из фракций 180—225° кислого масла гомельского торфяного дегтя, содержание примесей снижают с 16,4 до 3,5% для сырых фенолов и с 11,5 до 1,25% для перегнанных фенолов. При предварительной промывке масел 25%-ной H_2SO_4 или 13,5%-ной щелочью и последующей высокотемпературной отдувке получают очищ. фенолы с содержанием 0,3% примесей. Н. Гаврилов

51455. **Каменноугольный пек с температурой размягчения 250° и выше.** Степаненко М. А., Матусяк Н. И., Кокс и химия, 1957, № 10, 38—41

Лабораторные исследования показали возможность получения методом окислительной полимеризации-конденсации пеков с широкими пределами т-р размягчения, вплоть до трудноплавящихся продуктов с выходом летучих в-в 18—20%. При этом возможны две схемы произ-ва — получение пека с т-рой размягчения значительно выше 150°, но обладающего подвижностью при высокой т-ре нагрева, и получение пека с выходом летучих в-в 18—20%, трудноплавящегося, находящегося при т-ре около 300° в твердом состоянии. Получение пека с т-рой размягчения 300° и выше было достигнуто путем обработки исходного пека воздухом в аппарате с механич. перемешиванием при 120 об/мин мешалки. Трудноплавящийся пек с низким содержанием летучих является эффективным сырьем для коксования, так как он дает высокий выход кокса плотной структуры при значительной усадке и не имеет максимума газовыделения, но его получение представляет значительные трудности и требует разработки спец. конструкций реакторов. М. Пасманик

51456. **Избирательное гидрирование ацетилена в этиленовой фракции коксового газа.** Силич М. И., Сидоров И. П., Лившиц Л. Р., Абашкина Т. Ф., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 81—97

Показана возможность очистки 40—60%-ной этиленовой фракции от примеси 1—2% C_2H_2 гидрогенизацией на Ni-Cr-катализаторе при 200—300° в проточной системе с объемной скоростью ~ 2000. Н. Кельцев

51457. **Определение малых количеств бутилацетата в воде.** Турский Ю. И., Брик А. Н., Кунин А. М., Гальперн Е. М., Газ. пром-сть, 1957, № 9, 11—13

Применен метод омыления дистиллята 0,1 н. р-ром щелочи и определения кол-ва бутилацетата (I) по расходу щелочи (обратным титрованием 0,1 н. H_2SO_4). При подсчете вводится поправочный коэф. 0,75 на неполноту отгонки I. При наличии в подсмольной воде других омыляемых в-в, отгоняющихся с водяным паром, вводят поправку на их содержание, которую находят, проводя слепой опыт. Введение нового метода позволило снизить потери I со сбросовой водой Щекинского газового з-да до 15—25 *г/м³*. Н. Гаврилов

51458. **О целесообразности установки двух барильетов на коксовых печах.** Медржицкий, Стухлик (Stavět dvě předlohy?. Medřický Z., Stuchlík V.), Paliva, 1957, 37, № 7, 226—230 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены теплотехнич. условия работы барильетов (Б) при различных способах орошения их водой, влияние Б на сохранность углеводородных компонентов коксового газа, практич. наблюдения за работой Б, а также экономич. соображения, связанные с расходами по установке второго Б. Из анализа материалов расчетного и практич. характера сделан вывод о предпочтительности установки на современных печах двух Б. К. З.

51459. **Исследование асбовинила как защитного покрытия аппаратуры коксохимических заводов.** Бродович А. И., Громов Е. И., Кокс и химия, 1956, № 2, 47—50

Асбовиниловые покрытия оказались стойкими в различных агрессивных средах коксохимич. произ-ва. Недостатки их: длительный процесс полимеризации, явление усадки, способность приобретать хрупкость. В. Кольцев

51460. **Превращения газового и паровично-жирного угля Узгенского бассейна при их термической обработке.** Назарова Н. И., Харитонов Г. В., Тр. Ин-та химии АН Киргизской ССР, 1956, вып. 7, 119—122

Термическая обработка углей при 250—350° приводит к увеличению, а при 550—850° — к уменьшению содержания в остатке групп OH (фенольных), COOH, CO, сорбционной способности и теплоты смачивания Н. Кельцев

51461. **Пиролиз арагонских лигнитов.** Аурия-Арбуньес, Гомес-Аранда (Pirolisis de lignitos aragoneses. Auria Arbunies I., Gomez Aranda Vicente), Combustibles, 1957, 17, № 91, 149—175 (исп.)

Приведены лабор. опыты (в кварцевой трубке) сухой перегонки образцов арагонских лигнитов 4 месторождений Испании. Содержание общей S в образцах колебалось от 2,82 до 12,51%; отношение органич. S к неорганич. 0,33—10,07; зольность 1,50—22,82%; выход летучих в-в 25,25—48,54%. Изучено влияние т-ры на выходы продуктов перегонки, состав кокса и его теплотворность. Н. Богданов

51462. **Полукоксовая печь для комплексной переработки бурого угля.** Неделко (Karbogenerátor — zařizeni urcene ke kemplexnímu využívání hnědého uhlí. Nedílko A.), Paliva, 1958, 38, № 1, 15—22 (чешск.; рез. нем., русск.)

Нижняя часть полукоксовой печи с внутренним обогревом системы Лурги была переоборудована для осуществления в ней газификации вырыбатываемого полукокса. При опытах на буром угле выявлены конструктивные недостатки печи (зависание и неравномерный спуск топлива, малая высота зоны газификации и др.). К. З.

51463. Выделение концентратов пирокатехина из торфяных кислых масел. Ривкина Х. И., Тр. Моск. торф. ин-та, 2957, вып. 6, 144—152

Выделение концентратов пирокатехина (П) и его структурных аналогов из торфяных масел основано на способности многоатомных фенолов с гидроксилами в орто-положении давать нерастворимый осадок с $Pb(CH_3COO)_2$. Схема выделения П была следующей: фракцию торфяных кислых масел расслаивали бензином на 2 слоя, что способствовало обогащению нижнего слоя П, осаждали П из спирт. р-ра нижнего слоя, промытую свинцовую пасту разлагали HCl или H_2S, экстрагировали р-рителем свободный П и, удалив р-ритель, перегоняли П. Предварительное насыщение масел газообразным NH_3 повышало содержание П в нижном слое. При расслаивании масел бензином в отношении 1 : 1,5 по объему содержание П в верхнем слоев составило 7,2% от его содержания в нижнем слое. Для полного осаждения П из нижнего слоя нужно 120% $Pb(CH_3COO)_2$ от теоретич. кол-ва. Все выделенные препараты П, в том числе и содержащие 66% П, пригодны для крашения мехов в черный цвет. М. Пасманик

51464. Выделение плотного остатка из торфяных подсмольных вод способом высаливания. Маль С. С., Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 57, 200—205

Изучено 4 образца торфяной подсмольной воды (ПВ), отобранной за электрофильтром газогенераторной станции и из электрофильтра крупной лабор. установки по очистке газа от смолы. Образцы содержали азотистых оснований 13,64—16,28, жирных к-т 34,05—40,3, фенолов летучих 3,83—4,71, фенолов нелетучих 19,98—62,0, плотного остатка (ПО) 76,76—314,08 *г/л*, в том числе органич. части ПО 76,43—310,42 *г/л*. Показано, что насыщение ПВ сульфатом аммония приводит к высаливанию только 45,8% ПО. Н. Гаврилов

51465. Подземное полукоксование горючих сланцев в Швеции. Миндерло (Die Untertage-Schwelung von Ölschiefer nach Ljungström der Svenska Skifferolje A. B. in Kvarntorp (Schweden). Munderloh H.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 7—8, 119—121 (нем.)

Описывается установка по подземной газификации сланцев путем электрич. обогрева. Б. Энглин

51466. Конденсационные смолы из тяжелых фракций сланцевого масла. Кылль А. Т., Климова К. М. В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2. Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 183—194

Разработан способ получения пленкообразующих типа конденсационных смол со средним мол. в. 750—1000 путем обработки тяжелых фракций параформальдегидом. При перегонке масла в вакууме и выделении «красных смол» бензином получают пленкообразующие светлых тонов. Н. Кельцев

51467. Влияние температуры на выход и качество сланцевого масла при его отгонке перегретым паром. Тертиль (Wpływ temperatury na wydajność i jakość oleju łupkowego przy bezprzeponowym odgazowaniu. Tertil S.), Prace Inst. mit. hutn., 1957, 9, № 1, 57—60 (польск.; рез. русск., англ.)

В лабор. печи исследовалось влияние т-ры (в пределах 400—600°) на выход и качество продуктов полукоксования сланца в потоке перегретого водяного пара. Установлено, что наиболее качеств. смола с удовлетворительным выходом получается при 450—500°. С повышением т-ры до 550—600° несколько увеличивается ее выход, но с ухудшением качества; при этих т-рах установка работает с наибольшим к. п. д. Отмечается, что эти выводы не распространимы при полукоксовании такого же сланца в печах типа туннельных, системы Отто и др., поскольку в них протекает пиролиз паро-газовых продуктов перегонки. Б. Энглин

54468. Методы производства газа в будущем. Джонс (Future methods of gas production. Jones Henry F. H.), Gas. J., 1955, 281, № 4790, 782—785 (англ.)

51469. Влияние добавки водяного пара в дутье на температуру топлива в газогенераторе. Палеев И. И., Юдин В. Ф., Газ. пром-сть, 1957, № 9, 9—11

Опытные данные по определению скорости выгорания углерода (С) при взаимодействии с водяным паром (ВП) при т-ре 950° и теоретич. расчеты скоростей р-ции С с O_2 и ВП при т-рах 927 и 1200° подтверждают, по мнению авторов, участие ВП паро-воздушного дутья в кислородной зоне газогенератора в реагировании, причем скорость выгорания С топлива значительно возрастает вследствие взаимодействия угля с ВП, что особенно сильно выражается при высоких т-рах. Снижение т-ры топлива в кислородной зоне за счет эндотермичности р-ций С топлива с ВП и теплоотдачи слоем топлива неразложившемуся ВП сказывается благоприятно в газогенераторах с сухим шлакоудалением. Н. Гаврилов

51470. Увеличение интенсивности процесса газификации коксика и повышение теплотворности газа. Рейфер М. С., Невяжская Е. А., Никулин Н. Я., Буздырин В. А. Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 113—122

При выполнении наладочных работ на механизированном газогенераторе (Г) с питателем Чапмена было выявлено неудовлетворительное распределение топлива и удаление шлака по сечению Г. Описаны проведенные конструктивные усовершенствования, в результате которых производительность Г увеличилась с 29 до 52 *т* в сутки, а теплотворность газа повысилась с 1185 до 1250 *ккал/нм*³. Н. Гаврилов

51471. Использование легких нефтяных дистиллятов для производства газа. Уорд (The use of light petroleum distillate for gas making. Ward E. R. Publ. Instn Gas Engrs, 1957, № 515, 15 pp.; Gas J., 1957, 292, № 4926, 586, 591. Discuss., 591—592; Gas World, 1957, 146, № 3823, 979—982) (англ.)

Эксперименты, проведенные на установке по получению карбюрированного водяного газа, показали, что легкие нефтяные дистилляты (НД) можно с успехом реформировать в слое топлива в генераторе водяного газа. Получающийся смешанный газ содержит до 60% H_2, а его теплотворность может быть доведена до 4450 *ккал/м*³. Найдено, что с более тяжелым сырьем газификация протекает эффективнее. Приводятся качество сырья и данные по использованию НД при получении карбюрированного водяного газа, а также сжиженных нефтяных газов и НД в процессе «Segas». Ю. Коган

51472. Потребление городского газа в зависимости от внешней температуры. Фурьё (La détermination des émissions de gaz en fonction de la température. Ferrieu F.), J. usines gaz., 1956, 80, № 3, 88—96 (франц.)

Используя статистич. и расчетные данные (РЖХим, 1958, 37467), автор строит графики зависимости между газопотреблением и т-рами воздуха для Парижа, в частности, с учетом расхода газа на обогрев помещений по сезонам. К. З.

51473. Газовый завод в **Кингстоне на острове Уайт.**— (Kingston gasworks, Isle of Wight.—), **Coke and Gas**, 1957, 19, № 217, 227—229, 230—241 (англ.)

Дано описание газового з-да на острове Уайт (Англия), производительностью ~ 99 тыс. $м^3$ каменноугольного газа (калорийностью 4287 *ккал/м³*) в сутки. Газ производится из каменного угля в вертикальных камерных печах с рекуператорами, обогреваемых генераторным газом. Д. Цикарев

51474. **Производство искусственного жидкого горючего и химических продуктов путем термического растворения твердых топлив. Дьякова М. К.,** В сб.: Хим. переработка топлива. М., АН СССР, 1957, 261—275

Разработан новый метод произ-ва искусств. жидкого горючего и хим. продуктов термич. растворением твердых топлив при т-ре 380—440°, давл. 20—30 *атм*, отношении измельченного до 0,2—0,3 *мм* топлива к р-рителю 1:1 или 1:1,5. При этом происходит разукрупнение молекул органич. в-ва твердого топлива, растворение и крекинг растворившейся части. В качестве р-рителей исследованы антраценовое масло, первичные смолы и их фракции, нефтяные дистилляты, тяжелые и средние масла гидрогенизации, а также индивидуальные органич. в-ва (углеводороды, фенолы, амины, к-ты и др.). Предложены различные технологич. схемы процесса и показана эффективность применения термич. растворения к эстонским сланцам, богхедам, молодым бурым углям и торфу. А. Вавилова

51475. **Использование различных твердых топлив для агломерации железной руды. Мишо** (Use of various solid fuels for sintering iron ore. Michaud J.), Iron and Coal Trades Rev., 1957, 175, № 4652, 143—145 (англ.)

Изложены результаты 160 опытов по агломерации (А) железной руды с различными видами твердого топлива. А проводилась в печи сечением 30 × 30 $см^2$, высотой 30 *см*, при длительности процесса 8,5—10,5 мин.; зажигание производилось газообразным пропаном в течение 1 мин. Состав агломерируемой смеси (%): Fe 36,7; CaO 12,5; SiO_2 12,0; CO_2 8,2; H_2O (связанной) 5,8. Топливо: коксовая мелочь, полукокс [5,8% летучих в-в (ЛВ)], угли с 10,4 и 37,1% ЛВ и угольная пыль с 32,4% ЛВ; размер зерен топлива 0—5 *мм*. Установлено, что параметры процесса (проницаемость шихты, расход воздуха и т. д.) не зависят от вида топлива, но с теплотехнич. точки зрения выгоднее использовать топливо с низким выходом ЛВ. Указывается на возможность классификации топлив для А по гранулометрич. составу и по кол-ву мелких классов (0—2 *мм*), получаемых при испытании в микум-барабане. Д. Цикарев

51476. **Возможность получения коагулянтов из золы некоторых югославских углей. Янкович, Милоевич** (Могуħност добиваньа средства за коагулацију из пепела домаħих угљева. Јанковиħ Стеван Ђ., Милојевиħ Милоје В.) Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 1, 55—63 (сербо-хорв., рез. нем.)

Найдено, что зола некоторых югославских углей с высоким содержанием окисей Al и Fe после обработки конц. H_2SO_4 дает хороший коагулянт для осветления и устранения окраски загрязненных вод. У. Андрес

51477. **О некоторых методах очистки газов полукоксования горючих сланцев. Эпштейн С. Л., Келер В. Р.** В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 324—335

Для очистки от пыли газа, вырабатываемого на установке с твердым теплоносителем (конц.-ия пыли в паро-газовой смеси 1760 *г/нм³*; ~ 80% частиц имеет размер < 10 μ), намечается использовать звуковой коагулятор, по которому даются описание и расчеты, а также предложенный авторами способ очистки газа в движущемся взвешенном слое. По этому способу очистка потока производится с помощью искусств. динамич. дисперсоидного фильтра; в качестве фильтрующих частиц используется металлич. (или из иных твердых материалов) пыль, уд. вес которой больше уд. веса частиц очищаемого газа. Очищаемый газ проходит через фильтрующую завесу из таких тяжелых частиц; затем полученная смесь частиц разделяется в сепараторах, откуда легкая пыль удаляется, а фильтрующая пыль возвращается в цикл. Оба способа испытываются на комбинате «Кивиыли». Г. Стельмах

51478. **Использование железистого шлама, получаемого на водоочистных станциях, для сухой сероочистки газов. Шмидт** (Einsatz von Wasserwerksmasse bei der trockenen Schwefelreinigung. Schmidt Karl-Heinz), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 9, 207—211 (нем.)

Приводятся результаты лабор. исследований, с применением современных статич. и динамич. методов анализа, по оценке эффективности железистого шлама (Ш) водоочистных станций в качестве сероочистной массы для удаления H_2S из газов. Показано, что по эффективности Ш превосходят другие применяемые сероочистные массы и может быть рекомендован самостоятельно или в смеси с ними для практич. применения. Установлено, что хранение Ш (при неизменном содержании воды) до 15 лет на его эффективность практич. влияния не оказывает; с увеличением содержания воды в Ш с 20 до 50% степень его сульфидирования несколько возрастает, а степень окисления сульфидированной массы — заметно падает. Приводится описание методов исследования. Б. Энглин

51479. **Использование лигнитов с высоким содержанием серы. Гомес-Аранда** (Utilización de lignitos muy ricos en azufre. Gomez Aranda), Combustibles, 1956, 16, № 86, 197—213 (исп.)

Рассматриваются различные способы рекуперации S из испанских лигнитов, ~ 75% которых содержат S в кол-ве ~ 5%, из них ~ 50% содержат органич. S, а также вопросы извлечения S из продуктов газификации угля и из дымовых газов. Метод флотации для обогащения этих углей непригоден ввиду большого содержания органич. S. Кратко обсуждается экономика вопроса. В. Щекин

51480. **Образование углерода в плоских диффузионных пламенах. Кол, Минков** (Carbon formation in flat diffusion flames. Cole D., Minkoff G. J.), Fuel., 1956, 35, № 1, 135—136 (англ.)

Исследовалось этилено-кислородное пламя в горелке с плоским диффузионным пламенем, в которой пространственно отделялись реакционные зоны. Применением инфракрасной спектроскопии было обнаружено присутствие эмиссионной полосы с длиной волны 1374, соответствующей длине волны абсорбции холодного ацетилена. И. Рафалькес

51481. **Использование коксового орешка в качестве домашнего топлива. Селлан-Джонс** (Domestic coke nuts versus oil. Cellan-Jones Gwynne), Coke and Gas, 1957, 19, № 220, 374—377, 382 (англ.)

В связи с конкуренцией нефтяного топлива и снижения спроса на коксовый орешек (О) для бытового потребления разработан процесс его облагораживания путем увеличения размера кусков наращиванием на них слоя полукокса толщиною до 12,5 *мм*. При т-рах 600—650°, О крупностью < 50 *мм*, в горизонтальной, снабженной шнеком, непрерывно действующей ретортной печи контактирует с измельченным (85% через сито 3 *мм*) углем; вес кусков О увеличивается при этом на ~ 4%; получившийся продукт проходит затем через охладительную камеру и выпускается го-

товым к отправке; по внешнему виду он похож на обычный уголь, имеет насыпной вес ~ 485 *кг/м³*, легко воспламеняется и горит бездымным пламенем. Производительность установки по О до 150 *т/сутки;* ее рационально располагать вблизи печей коксовых или газовых з-дов с целью использования отходящего тепла. А. Шахов

51482. **Предохранительные приборы для газовых горелок. Данец, Тромщинский, Начинский** (Urządzenia zabezpieczające przy palnikach gazowych. Daniec Eugeniusz, Tromszczyński Janusz, Naczyński Jerzy), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 12, 468—472 (польск.)

Дан обзор применяемых в различных странах конструкций предохранительных приборов, устанавливаемых на газовых горелках коммунальных или промышленных печей, которые автоматически прекращают подачу газа при затухании пламени горелки. Отмечается возможность конструирования подобных приборов с фотоэлементами, а также с использованием явления ионизации газов, окружающих пламя горелки. Даны описание и схема внедряемого в Польше прибора упрощенной конструкции с биметаллич. элементом. Библ. 17 назв. К. З.

51483. **Применение золы уноса и шлака в качестве строительных материалов. Фрестон** (Fly ash and slag-materials of value. Freston Robert B.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill., [1956], 145—152 (англ.)

51484. **Определение спекаемости угля по методу Рога. Шенк** (Určovanie spekavosti uhlia podľa B. Roga. Schenk Juraj), Techn. práca, 1956, **8**, № 3, 98—99 (словац.)

Приведен эскиз прибора и описана методика определения с иллюстрацией примерами. К. З.

51485. **Влияние содержания влаги и способа сушки проб на определение спекаемости угля. Гросман** (Wpływ zawartósci wilgoci i sposobu suszenia probek na oznaczanie zdolnosci spiekania wegla. Grossman A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 11, 648—650 (польск.)

В результате исследования возможности сокращения продолжительности технич. анализа угля в коксохим. пром-сти предложено упрощение процесса доведения пробы до воздушносухого состояния, не отражающееся на результатах определения спекаемости. A. Wielopolski

51486. **Определение коксуемости угля по методу Грея-Кинга. Шенк** (Určovanie koksovateľnosti uhlia podľa T. Graya a J. G. Kinga. Schenk Juraj), Techn. práca, 1956, 8, № 11, 486—488 (словацк.)

Даны схемы прибора и описание метода. К. З.

51487. **Микровесовой метод определения степени разложения торфа. Дьячков Г. С.,** Торф. пром-сть, 1956, № 6, 26—28

Метод основан на определении объемного веса пробы торфа, измельченной до 1 *мм*. Степень разложения находят по номограмме в зависимости от объемного веса и влажности пробы. М. Липец

51488. **Карбонизация и графитизация антрацена. Кинни, Нанн, Уокер** (Carbonization of anthracene and graphitization of anthracene carbons. Kinney C. R., Nunn R. C., Walker P. L., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 880—884 (англ.)

Проведена карбонизация навесок (5 *г*) антрацена и графитизация полученного кокса. Измерением дифракции рентгеновских лучей определяли расстояние между плоскостями спайности (*d*) и размер кристаллитов. Для кокса, полученного при 500°, $d = 3{,}44$ А. При повышении т-ры до 1000° *d* сначала уменьшается, достигая минимума при 700°, а далее снова возрастает. Для графита, полученного из кокса при 2500°, $d = 3{,}3643$. Кокс, полученный из дифенила, подвергался графитизации при 2650° в незначительной степени. Г. Швехгеймер

51489 П. **Способ непрерывной перегонки смол, содержащих хлористый аммоний. Франк, Вегенер** (Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von ammoniumchloridhaltigen Teeren. Franck Heinz-Gerhard, Wegener Otto) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 956308, 17.01.57

По предлагаемому способу, проводимому в одной или нескольких колоннах для фракционной разгонки, отбирают обогащенную NH_4Cl (I) фракцию и освобождают ее обработкой водой от I. Разгонку ведут так, чтобы I содержался во фракции товарного назначения. Освобожденная от I фракция или часть ее может подаваться на предыдущую колонну или добавляться к исходной смоле. Промывка фракции от I может осуществляться в спец. промывателях под вакуумом. Пример. Применение этого способа позволило снизить содержание Cl в маслах из 1 *т* смолы с 340 до 95 *г;* 245 *г* Cl перешло в промывную воду. Даны схемы. Н. Гаврилов

51490 П. **Способ выделения высококипящих ароматических углеводородов из каменноугольных смол и фракций путем перегонки. Мёрле, Маркс, Франк** (Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochsiedenden Aromaten aus Teerölen bzw. Teerölfraktionen. Moehrle Eduard, Marx Alfred, Franck Heinz-Gerhard) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 963334, 09.05.57

Способ выделения из каменноугольной смолы или ее фракций высококипящих (> 350°), твердых при обыкновенной т-ре ароматич. углеводородов, не способных образовывать между собой смешанных кристаллов, состоит в разгонке указанных фракций на эффективной колонне и последующей очистке полученных продуктов. При разгонке отбор фракций производится по кривой т-р застывания (КТЗ) дистиллята, на которой имеются резко выраженные минимумы и максимумы. Начало и конец отбора фракции лежат на ~ 20 или 10° ниже соответствующего максимума на КТЗ. Промежуточные фракции, соответствующие минимумам на КТЗ, добавляются к исходному сырью для повторной фракцинировки. За счет увеличения орошения в колонне в период отбора промежуточных фракций кол-во последних может быть уменьшено. Г. Марголина

51491 П. **Устройство для контроля и регистрации времени загрузки и выгрузки коксовых печей. Врубель** (Przyrząd do kontroli i rejestracji czasu wypychania i obsadzania pieców koksowniczych. Wróbel Kazimierz) [Zakłady Koksownicze «Mieszko». Przedsiebiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 38094, 20.01.56

Патентуемое устройство включает механизм для перемещения бумажной регистрирующей ленты, самопишущий прибор и часы, указывающие время выполнения соответствующей операции на печах; при этом стержень прибора соединен с подвижными железными сердечниками двух электромагнитов. Обмотки последних соединены с вторичной обмоткой трансформатора, а его первичная обмотка соединена с электромотором, приводящим в движение (с помощью соответствующих передаточных механизмов) спускные приспособления загрузочной вагонетки или коксовыталкивателя. Даны схемы устройства. К. З.

51492 П. **Процесс полукоксования угля. Нелсон** (Process of carbonizing coal. Nelson Karl J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2750330, 12.06.56

Патентуется процесс термич. переработки твердых топлив: каменных и бурых углей, лигнитов, горючих

сланцев и т. д. с целью получения летучих продуктов и полукокса с применением твердого неспекающегося теплоносителя (ТТ) — полукокса, циркулирующего в процессе. Метод пригоден для переработки спекающихся твердых топлив. Процесс полукоксования и нагрева ТТ происходит в псевдоожиженном состоянии. Установка включает реактор, нагреватель для ТТ, бункер сырого угля и транспортную линию для подачи в реактор смеси свежего топлива и ТТ, на которой смонтировано инжекционное устройство. Пример. Показатели полукоксования Питсбургского каменного угля: $W = 5\%$ $Q_p^н$ 7500 *ккал/кг*. Кол-во сырого угля, поступающего в инжектор-смеситель, 100 *т/час*, кол-во ТТ 1200 *т/час*, кол-во смеси, поступающей в реактор, 1295 *т/час*. Т-ра в нагревателе 530°, в реакторе ~480°. Выходы: смола ~10 500 *л/час*, газ 55 млн. *ккал/час* (~ 12300 *м³/час* в пересчете на стандартный газ 4500 *ккал/м³*), полукокс — 70 *т/час*. Г. Стельмах

51493 П. **Процесс и аппарат для перегонки горючего сланца.** Адамс (Process and apparatus for retorting oil shale. Adams Clark E.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат США 2764531, 25.09.56

По патентуемому способу мелкораздробленный сланец (С) пропускают через зону предварительного подогрева, вводя туда под давлением газ, а затем поток С и газа подают в зону перегонки, где под сниженным давлением С находится в псевдоожиженном слое в смеси с инертными частицами (ИЧ) при т-ре перегонки. Механически прочные ИЧ имеют размер 70 μ, гладкую поверхность; их уд. в. > 1; соотношение между кол-вами сланца и ИЧ < 1 : 4. Скорость газа, поддерживающего состояние псевдоожижения (> 0,6 *м/сек*), достаточна для увлечения частиц С, но недостаточна для уноса ИЧ; из частиц С отгоняются летучие в-ва, размеры их уменьшаются и они затем отделяются от газов в циклоне. Остатки С поступают в зону сгорания, расположенную под зоной перегонки, где сжигаются в псевдоожиженном слое при подаче окисляющего газа; в этой зоне установлены теплообменники, через которые циркулирует часть потока частиц С и ИЧ для их нагрева и обеспечения требуемой т-ры в зоне перегонки; дымовые газы и зола С удаляются из зоны сгорания. Приведены схемы. М. Пасманик

51494 П. **Способ и приспособления для удаления расплавленных шлаков из газогенераторов** (Procédé et dispositif d'enlèvement de résidus fondus liquides de gazogènes) [Kohlenscheidungs Ges. mit beschränkter Haftung]. Франц. пат. 1123115, 18.09.56

Удаление расплавленного шлака (Ш) из газогенераторов (Г) или аналогичных печей производят в камеру, установленную у выгрузочного отверстия (ВО), под повышенным давлением. Уровень Ш в Г поддерживают выше спускного канала ВО. Противодавление в камере создается или столбом Ш в ней, или столбом воды с паровой подушкой между водой и ВО, непрерывно возобновляемой вследствие испарения воды за счет физ. тепла Ш, падающего в воду. Образовавшийся пар может поступать на охлаждение газа, выходящего из Г, а затем на подогрев O_2 или дутьевой смеси Г. Подлежащий удалению Ш может далее механически или под избыточным давлением направляться в камеру выгрузки и в соответствующие погрузочные устройства. Даны схемы и эскизы. Н. Гаврилов

51495 П. **Метод получения формованных изделий из угля.** Кауфман, Буман (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kohle. Kaufman Waldemar, Buhmann Annie) [Farbwerke Hoechst A. G.]. Пат. ФРГ 912673, 31.05.54

Каменные угли переводят в пластич. состояние при нагревании под давлением или без давления. К исходному материалу добавляются отощающие присадки, напр., кокс, или вещества, повышающие пластичность смеси (масла или смолы). Формовка массы производится на прессах. Г. Стельмах

См. также: Происхождение твердых топлив 49916. Свойства твердых топлив 49913. Анализ твердых топлив 50038

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

51496. **Состав и свойства кумдагских нефтей Туркмении. Ниязов А. Н.,** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, М., АН СССР, 1957, 190—199

При исследовании нефтей различных горизонтов Кум-Дага установлено, что по основным свойствам эти нефти характеризуются примерно одинаковыми показателями. Т-ра застывания большинства нефтей >0° (1—12°), некоторые нефти застывают при т-рах < 0°. Исследуемые нефти относятся к парафинистым, о чем свидетельствует также высокое содержание твердых парафинов. Подробно изучены пикратным методом керосиновые фракции нефтей для определения содержания в них конденсированных ароматич. углеводородов нафталинового ряда, а также мазуты нефтей апшеронского яруса Кум-Дага для выяснения возможности использования их для произ-ва некоторых видов масел. Показано, что масла автол-10 и веретенное-2, полученные из мазутов, по основным свойствам отвечают ГОСТУ. А. Вавилова

51497. **Углеводороды ряда нафталина в керосиновых фракциях нефтей. (Исследование пикратным методом). Покровская Е. С.,** Тр. Ин-та нефти, АН СССР, 1957, **10**, 38—58

Обзор Библ. 90 назв. А. Н.

51498. **Нефтехимическая промышленность Канады. Шипли** (The petrochemical industry. Shipley J. H.), Engng J., 1957, **40**, № 9, 1277—1282, 1287 (англ.)

Рассматриваются развитие нефтехимич. пром-сти, источники сырья, получаемые продукты, а также экономика вопроса. М. Павловский

51499. **Исследовательские работы в области нефтехимии в Румынии. Киселев** (Zagadnienia petrochemii w Rumunii. Kisielow Włodzimierz), Nafta (Polska), 1957, **13**, № 11, 314—319 (польск.)

Обзор состояния и развития н.-и. работ по нефтехимии в академич. и отраслевых ин-тах Румынии. К. З

51500. **Нефтеперерабатывающий завод в Делавэре (США). О'Доннелл** (This refinery didn't grow. O'Donnell J. P.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 21, 167—169 (англ.)

Завод перерабатывает 20 700 *м³/сутки* нефти одним потоком (по одной установке прямой гонки, каталитич. крекинга, коксования и т. д.). Приводится схема переработки. См. также РЖХим, 1958, 12500 С. Розеноер

51501. **Некоторые вопросы проектирования современного нефтеперерабатывающего завода. Кярня** (Eräitä nykyaikaisen öljynjalostamon suunnittelussa huomattavia näkökohtia. Kärnä O. J.), Tekn. aikakauslehti, 1957, **47**, № 6, 145—147, 160 (финск.; рез. англ.)

Отправные факторы для проектирования з-да в зависимости от ассортимента вырабатываемой продукции, с учетом возможности изменения ассортимента в соответствии с потребностями рынка. А. Равикович

51502. **Применение счетных машин в нефтепереработке. Дейви, Энтрикан** (New cost-control methods are new practical for refining operations.

Davie J. W., Entrikin P. P.), Oil and Gas J., 1958, 56, № 3, 140, 142 (англ.)

51503. Замещение (выталкивание) нефтей и нефтепродуктов в трубопроводах. Новоселов В. Ф., Черникин В. И., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 141—147

Выведены общие ф-лы для определения времени выталкивания нефтей и нефтепродуктов из трубопроводов поршневыми насосами. Показано, что выталкивание жидкостей, не имеющих напряжения сдвига (ньютоновские жидкости), возможно при любом напоре (Н) насосов; с увеличением Н повышается расход и снижается продолжительность выталкивания. Для жидкостей, имеющих напряжение сдвига τ (структурные потоки), выталкивание возможно только при Н, больших, чем Н, необходимые для преодоления начального сопротивления сдвига. Для ускорения процесса выдавливание застывшего нефтепродукта целесообразно производить по участкам при максим. напоре. А. Вавилова

51504. Очистка трубопроводов от застывшего парафина. Рахфал (Usuwanie z rurociągów zakrzepłej parafiny. Rachfał Stanisław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 10, 7—8 (польск.)

Рассмотрены случаи закупорки трубопроводов, в частности на коммуникациях, соединяющих установки по стабилизации парафинистых нефтей с нефтеперерабатывающими установками, застывшей нефтью или отложениями парафина, и практич. способы ликвидации этих явлений, включая способ нагрева засоренного участка трубопровода электрич. током. Даны схема нагрева и указания по его проведению. К. З.

51505. Конверсия углеводородов в сменно-циклическом генераторе с автоматическим регулированием. Ребуль, Гросс (Conversion d'hydocarbures dans un générateur cyclique a commande pyrométrique (MS. 17). Reboul J., Gross P.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 12, 1573—1599 (франц.; рез. англ., исп.)

Описываются устройство и результаты каталитич. конверсии газов нефтепереработки с целью получения заменителя городского газа в сменно-циклич. генераторе MS-17, в котором смена циклов рабочего, продувки и выжига кокса (нагрева контактной массы) осуществляется автоматически в зависимости от т-ры контактной массы посредством регулирующего пирометрич. устройства. В. Щекин

51506. Крекинг-установка системы «Ортофлоу». Ридел (Orthoflow catalytic cracker beats designed capacity. Reidel John C.), Petroleo interamer., 1957, 15, № 7, 120, 122—123 (англ.; исп.)

Введенная в действие в 1956 г. в Ла-Крус (Венесуэла) крекинг-установка «Ортофлоу» перерабатывает 1370 $м^3$ в сутки газойля прямой гонки; конверсия сырья составляет 72%, процесс ведется при 500°. На установке получают газ, дебутанизированную фракцию $C_3 - C_4$, легкий бензин, тяжелый бензин, газойль для повторного крекинга и масло из отстоя. Бензиновая фракция (C_5 — 200°) содержит легкого бензина с концом кипения 166° 75%. Приведена схема установки, данные по выходам и характеристики продуктов.

В. Кельцев

51507. Каталитический крекинг с магнийсиликатными катализаторами. Молчанова С. И., Морозова О. Е., Щекин В. В., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955, № 6, 30—34

51508. Реконструкция типовых установок каталитического крекинга. Левинтер М. Х., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 100—112

Анализ работы основных установок топливных блоков нефтеперерабатывающих з-дов восточных районов СССР позволил выявить значительные резервы мощности реакционных устройств нагревательно-фракционирующей аппаратуры, вспомогательного оборудования атмосферно-вакуумных установок термич. и каталитич. крекинга и замедленного коксования. Для повышения производительности установок в 1,5—2 раза и увеличения отбора светлых продуктов предложены некоторые изменения технологич. схем и реконструкция действующего оборудования: осуществление циркуляции катализатора в системе сплошным потоком, реконструкция нагревательно-фракционирующей части и реактора, комбинирование установок каталитич. крекинга, механизация загрузки свежего катализатора и удаление катализаторной мелочи. Приведены схемы предлагаемой реконструкции оборудования.

А. Вавилова

51509. Реформинг на регенерируемом платиновом катализаторе. Никс (Regenerative platinum catalyst reforming. Nix H. C.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 6, C13—C16 (англ.)

Описана реформинг-установка производительностью 3,2 млн. *л* в сутки (по сырью), в которой применен катализатор (К) Pt на окиси алюминия. К периодически регенерируется для поддержания следующих рабочих условий: скорость подачи сырья 3.2 млн. *л* в сутки, кол-во рециркуляционного газа 620—1070 $м^3$ на 1 $м^3$ сырья, среднее давление в реакторе 14—23 *атм*, т-ра на входе в реактор 450—515°. В данном процессе К отравляется быстрее, чем в безрегенерационном процессе реформинга на Pt-K при высоком (42 *атм*) давлении, т. к. при более низком давлении водорода образуется больше кокса. Сырье для реформинга предварительно подвергается сероочистке, содержание S снижается до 0,01%. На 2 реактора предусмотрена одна система регенерации. Важной проблемой является проблема устранения опасности взрывов смеси газов регенерации и паров углеводородов. В зависимости от выбранного сырья и технологич. условий процесса можно повысить октановые числа фракций с 53—61,5 (по исследовательскому методу) до 90—97 без ТЭС или 97,2—102 с ТЭС. Выходы бензиновых фракций (с концом кип. до 220°) составляют 86—92 вес.%, считая на сырье, взятое для реформинга. Бензины реформинга содержат 56—70% ароматич., 26—37% парафиновых, 0—9% нафтеновых и 1—2% олефиновых углеводородов. Процесс регенерации К состоит в выжигании кокса при т-ре 427—566° путем продувки реакторов газом, содержащим 2% O_2. Через 1 *кг* К без снижения его активности можно пропустить 21 000 *л* сырья. Имеется опыт работы К в установке в течение 450 суток. И. Рожков

51510. Изучение условий обработки водородом. Гофман, Льюис, Уодли (Set conditions for hydrogen treating. Hoffmann E. J., Lewis E. W., Wadley E. F.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 6, 179—186 (англ.)

Разрабатывался процесс гидрирования с целью максимального превращения диолефинов (Д) при минимальном затрагивании моноолефинов для улучшения стабильности и октановых характеристик и понижения смолообразования крекинг-бензинов. Опыты проводились на небольшой пилотной установке гидроочистки над промышленным катализатором никель-сульфид-вольфрама. Исследовалось влияние на процесс гидрирования скорости подачи, отношения H_2 : сырье на различных исходных крекинг-продуктах. Опыты, проведенные при постоянном отношении H_2 : сырье $\sim$ 350 $м^3/м^3$ при 205—260° и давл. 2,8—14 *ат* и объемной скорости 3—18 в час, показали, что общая конверсия моноолефинов и Д увеличивается с повышением т-ры и давления и с понижением скорости подачи. Заметно больше скорость гидрирования диенов. Изучение влияния отношения H_2 : сырье проводилось

при постоянной т-ре (260°), давл. 7 *ат* и скорости 6 *об/об/час*, номинальная скорость H_2 варьировала от ~ 18 до 710 $м^3/м^3$ сырья. При уменьшении отношения H_2: сырье уменьшается степень общей конверсии; при уменьшении парциального давления H_2 заметно увеличивается селективнсcть в отношении конверсии Д с максимумом при ~ 107 $м^3/м^3$; общая же конверсия непредельных увеличивается более или менее равномерно. Максимальное удаление конъюгированных Д имеет место при молярном отношении газ: сырье, равном 1,0. На пилотной установке гидрировались три типа продуктов: смешанный лигроин, содержавший 80% продукта термич. реформинга прямогонного лигроина, и 20% продукта термич. крекинга остатка (I), лигроин, полученный при термич. крекинге газойля (II) и лигроин, полученный при крекинге остатка (III). Свойства I, II и III были соответственно: уд. в. 0,7724, 0,7416 и 0,7420; вес.% S 0,108, 0,170 и 0,50; бромное число 42,8, 62,8 и 61,1; индукционный период в мин. 30,85 и 165; смолы *мг*/100 *мл* 12,2, 76, —; н. к. 76, 79 и 73°; к. к. 190, 180 и 195°; октановое число (О. Ч.) с 2 *мл* ТЭС (по исслед. методу) 86,0, 76,5 и 73,7. При гидрировании I, II и III при 260°, при отношении H_2: продукт 90 $м^3/м^3$, при одном и том же времени р-ции были получены следующие результаты для I, II и III соответственно: общий % конверсии 44, 30,9 и 17,3; % конверсии Д 99, 98,5 и 76,6; бромное число 24, 43,4 и 50,5; % S (ламповым методом) 0,032, 0,054 и 0,310; О. Ч. с 2 *мл* ТЭС 84,6, 76,5 и 75,0; индукционный период в мин., 660 и 105, смолы *мг*/100 *мл* 1,0 и 4,0. Приводятся кинетич. ур-ния р-ций гидрирования. Г. Марголина

51511. **Нефтехимия. I. Получение высококачественных моторных бензинов. Бойе** (Die Petrolchemie. I. Darstellung hochwertiger Motoren-Benzine. Boye Erich), Chemiker-Ztg., 1957, **81**, № 13, 431—434 (нем.)

Обзор по методам получения высококачественных моторных бензинов (каталитич крекинг и реформинг). Библ. 31 назв. **Б. Энглин**

51512. **О некоторых кинетических методах расчета реакционных устройств. Панченков Г. М., Колесников И. М.**, Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, **2**, 39—61 Библ. 22 назв. А. В.

51513. **Преимущества низкого pH перед высоким pH при эксплуатации оборудования в нефтепереработке. Бил, Шнейк** (Low pH vs. high pH in crude oil units. Biehl J. A., Schnake E. A.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 5, 199—200 (англ.)

Установлено, что при эксплуатации заводского оборудования, соприкасающегося с сырой нефтью, в течение приблизительно четырех лет наименьшая коррозия наблюдается при низких величинах pH (~ 4,3), при добавке небольшого кол-ва NH_4-солей для нейтр-ции хлоридов и введении 0,0012% ингибитора типа амина коррозии. Так, коррозия углеродистой стали составляет 0,20—0,25 *мм* в год; при высоких же значениях pH (6,8—7,5) коррозия в 5 раз выше и сопровождается образованием на поверхности агрегатов коррозионных отложений. Добавка в среду с pH = 6,8 ÷ 7,5 0,0006% ингибитора типа амина снижает коррозию, однако величина ее остается достаточно высокой. Высокая добавка NH_4-солей мало целесообразна, так как вызывает загрязнение бензиновых, керосиновых и газойлевых погонов, понижая их эксплуатационные качества. Степень коррозии оборудования, соприкасающегося с сырой нефтью, во многом зависит от кол-ва перерабатываемой нефти. При переработке 3,97 млн. *л* нефти в сутки коррозии не наблюдается даже при высоких значениях pH. При повышении кол-ва перерабатываемой нефти до 5,62 млн. *л* в сутки необходимо снижение pH и добавка ингибитора. В. Зрелов

51514. **Получение индивидуальных *н*-парафинов из высококипящих газойлей парафинового основания. Крёгер, Хальфельдт** (Die Gewinnung einheitlicher n-Paraffine aus hochsiedenden paraffinbasischen Gasölen. Kröger C., Hallfeldt F.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 12, 811—816 (нем.)

Приведены результаты исследований по выделению парафиновых углеводородов из газойля нефти Арамко. Б. Энглин

51515. **Измерение размера капель, полученных с помощью нефтяных форсунок, применяемых в сталеплавильных печах, со специальными соплами. Бертон, Джойс** (Measurements of the size of droplets from convergentdivergent nozzles used in oil burners for steel furnaces. Burton E. J., Joyce J. R.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 198, 395—398, Discuss., 406—412 (англ.)

Изучалось распределение по размерам капель (К), полученных с помощью нефтяной форсунки. Опыты производились с двумя соплами (С) при расходе топлива (Т) 31,7—136 *кг/час* и отношении распыливающего воздуха к Т 0,7 и 1,7 *кг/кг*. Вместо тяжелого Т применялся смешанный парафин с такой же вязкостью. Образующиеся при распыливании шарики застывали в полете. Найдено, что, за исключением самых малых скоростей, средний размер К составляет 47—70 μ. Приводятся параметры струи для различных скоростей. Найдено, что профиль С и расстояние от топливной трубки до входа в С практически не влияют на распределение по размерам. М. Павловский

51516. **Об активности некоторых гидрогенизационных катализаторов. Лозовой А. В., Сенявин С. А., Вол-Эпштейн А. Б.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 2, 175—184

51517. **Мягкие и простые режимы каталитической гидрогенизации под давлением. Герардс, Кревелен, Ватерман** (Milder and simpler conditions in catalytic high pressure hydrogenation. Geerards J. J. T. M., Krevelen D. W. van, Waterman H. I.), Research, 1957, **10**, № 4, 164—165 (англ.)

Предлагается вести жидкофазную гидрогенизацию материалов, содержащих большое кол-во целлюлозы и других углеводов, под давлением, при 300—325° в присутствии 5—20% вес.% J в качестве катализатора; J количественно рекуперируется в виде р-ра HJ, также обладающего каталитич. активностью. По этому способу из целлюлозы, напр., очищ. ваты, из тростникового сахара, древесных опилок и древесины суринамского тикового дерева было получено соответственно 37, 33, 38 и 42 вес.% углеводородных масел. Э. Левина

51518. **О реагенте гамленоле, улучшающем горение. Фудзинами**, Фунэ-но кагану, 1855, 8, № 6, 28—30 (японск.)

Описаны результаты испытания гамленола (Г) — реагента, снижающего поверхностное натяжение, уменьшающего вязкость тяжелых нефтяных остатков и препятствующего выпадению из них осадка. При испытаниях с добавлением Г к топливу в соотношении 1 : 3000, в которых топливо использовалось для обогрева парового котла, установлено уменьшение нагарообразования, отложения сажи, коррозии, улучшение использования поверхностей теплообмена; кол-во пара, получаемое при сжигании 1 *т* топлива, увеличивается на 5,1%. Ю. Ермаков

51519. **Обессеривание нефтей и нефтяных фракций адсорбционным методом МНИ. Гуревич И. Л., Сарданашвили А. Г.**, Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, **2**, 158—171

Рассмотрено влияние природы адсорбента, т-ры и

времени контакта на процесс обессеривания нефти и нефтяных фракций по адсорбционному методу МНИ. Освещены также вопросы удаления S-соединений из туймазинской девонской нефти, из широких фракций 45—350° и 45—500° смеси татарских нефтей и керосин-газойлевых фракций каталитич. крекинга. Приведены результаты обессеривания туймазинской нефти на непрерывно действующей опытной установке МНИ, а также регенерации адсорбента. Сделан вывод, что по сравнению с существующими схемами переработки сернистых нефтей по топливному варианту адсорбционное обессеривание нефтей непрерывным противоточным методом МНИ позволяет получать моторные топлива высокого качества при меньших капитальных затратах и более низкой себестоимости готовой продукции. А. Вавилова

51520. Адсорбция сернистых соединений ароматического строения из газойлевых фракций. Ватерман, Лангхаут (Adsorption des combinaisons sulfurées et des composés aromatiques des fractions de Zijll), Génie chim., 1955, **74**, № 6, 161—172 gazole. Waterman H. I., Langhout W. C. van (франц.)

В лабор. колонке исследована адсорбционная способность Al_2O_3 к циклич. сернистым соединениям, содержащимся в газойле. При содержании S в исходном газойле в кол-ве 1,24% в первых фракциях, составляющих 90% и выше от исходного сырья, содержание S снизилось до 0,64%, во второй фракции, выход которой был равен 8,2%, кол-во S увеличилось до 8,0%. Показано, что при последующем пропускании газойля Al_2O_3 насыщается и фракции, выходящие из колонки, обогащаются циклич. соединениями S. Применением двух разбавителей — легкого парафинового (пентана) и толуола — удалось сконцентрировать соединения S в толуольном р-ре и организовать непрерывный процесс. При этом конц-ия соединений S в пентановых р-рах составляла 0,3% и в толуольных ~ 8%. С. Гордон

51521. Каталитическое гидрирование нефтяного сырья. Шадковский (Proces uwodorniającej rafinacji katalitycznej produktów ropnych. Szadkowski Kazimierz), Wiadom. naft., 1957, **3**, № 12, 12—14 (польск.)

Приведено описание процесса «унифайнинг» по каталитич. гидрированию нефтяного сырья с целью очистки (удаления S, N, O). Даются химизм процесса, технологич. схема, эффективность, область применения. К. З.

51522. О кривых критических температур растворения масляных фракций с различными селективными растворителями. Рыбак Б. М., Тр. Акад. нефт. пром-сти, 1956, вып. 3, 203—215

На кривых растворимости ряда фракций, в том числе нафтено-парафиновой (I) и широкой ароматической (II) из солярового дистиллата легкой биби-эйбатской нефти и их смеси с фурфуролом, фенолом, анилином и нитробензолом показано, что критич. т-ра растворения I в различных р-рителях различна, как и снижение ее при добавлении II. Это снижение позволяет вычислить коэф. для II, т. е. процент масляных ароматич. углеводородов (АУ), снижающих критич. т-ру растворения чистых нафтено-парафинов в различных р-рителях на 1°. Критич. т-ра растворения II с фурфуролом 57,5°, поэтому при применении его для очистки т-ра дна колонны не должна быть ниже этой т-ры, иначе значительная часть АУ будет уходить в рафинат. Анилиновые коэф. ГрозНИИ (Химический состав нефтей и нефтепродуктов. 1-ое изд. ОНТИ, 1931) завышены на 20—25% и для лабораторной практики их можно принять одинаковыми для всех масляных фракций (2). АУ следует удалять трехкратной обработкой анилином (по 200 об.%) с последующим удалением его из рафината промывкой HCl и водой. Истинные значения коэф. необходимо определять для масляных фракций каждой нефти в отдельности. М. Пасманик

51523. Изменение химического состава нефтяных фракций на разных стадиях производства масел. Лукашевич И. П., Садчикова М. Ф., Щегрова К. А., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, **2**, 225—244

Анализировались экстракты после фенольной очистки дистиллята и деасфальтированного гудрона туймазинской нефти, а также готовые масла (М), полученные после контактной очистки депарафинированного М; исследованы динамика процесса и влияние на него степени обводнения фенола. Установлено, что для дистиллятного М туймазинской нефти оптимальное содержание воды в феноле при селективной очистке 5—8%, а для деасфальтированного концентрата 3%. С увеличением содержания воды в феноле, а также при очистке М сухим фенолом получены продукты с худшими эксплуатационными качествами: высокой коррозийностью и плохими моторными свойствами; однако во втором случае М обладают хорошими вязкостно-температурными характеристиками. А. Вавилова

51524. Разделение нефтяной фракции 132—138° С. Бициклопарафины в газолиновой фракции нефти. Мэр, Эберли, Краускоп, Россини (Separation of 132° to 138° C. Fraction of petroleum. Bicycloparaffins in gasoline fraction of petroleum. Mair Beveridge J., Eberly Paul E., Jr, Krouskop Ned C., Rossini Frederick D.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 393—400 (англ.)

Фракция нефти с т. кип. 132—138° была разделена на бициклич. (I), моноциклич. (II) парафины и парафины с разветвленной цепью (III) азеотропной перегонкой с монометиловым эфиром этиленгликоля и с фторорганич. циклич. эфиром $C_8F_{16}O$. Содержание фракций — 5, 51 и 44 объемн.% соответственно. I, II и III были разделены на узкие фракции с помощью вакуумной и азеотропной разгонок, методов зонной плавки (описан аппарат) и адсорбционного разделения, в колонне высотой 19,3 *м* и внутренним диам. 1,93 *см*, с силикагелем (2,72 *кг*), содержащим 0,67 *мл/г* метилцеллозольва. Элюирование проводили с помощью $C_8F_{16}O$ при 75°. Строение выделенных углеводородов исследовалось методами масспектрометрии и ИК-спектроскопии. Выделены и идентифицированы углеводороды: *цис*-бицикло-(3,3,0)-октан — из фракций с т. кип. 132—135,2°, ~ 133°, ~ 137,1°; бицикло-(3,2,1)-октан- из фракций с т. кип. 135,2—138° и ~ 138°. Содержание этих в-в в пересчете на нефть составляло соответственно 0,06 и 0,008 объемн.%. Этилциклогексан и 1,1,3-триметилциклогексан были выделены из фракции 135,2—138°; 2,6-диметилгептан — из фракции 132—135,2° и 135,2—138°. Была установлена также структура бициклопарафинов, выделенных ранее из бензиновых концентратов. Бициклопарафин из фракции с т. кип. 124,5° является одним из четырех изомеров метилбицикло-(2,2,1)-гептана, содержание которого в пересчете на нефть составляет 0,001 объемн. %, бициклопарафин из фракции с т. кип. 146,7° представляет собой либо один из четырех изомеров этилбицикло-(2,2,1)-гептана, либо один из 9 изомеров метилбицикло-(3,3,0)-октана. Н. Безингер

51525. Выделение чистых ароматических углеводородов. Блок, Уакхер, Хенни (Recovery of pure aromatic hydrocarbons. Bloch Herman S., Wackher Richard C., Henny Victor E.), Gas World, 1957, **145**, № 3786, 520—523 (англ.)

Приводятся результаты исследования процесса выделения ароматич. углеводородов водн. р-ром диэтилен-

гликоля (Юдекс-процесс) из 5 сортов легкого масла (М) каменноугольной смолы. Каталитич. очисткой М в унифайнинг-процессе с последующей экстракцией на Юдекс-установке и очисткой глиной получены чистые ароматич. углеводороды с высоким выходом. Выход бензола с т. заст. 5,5° 99,9%; содержание S-соединений < 0,0002%, тиофена < 0,00005%, бромное число < 5. Выход толуола > 95%, содержание в нем парафиновых углеводородов < 0,2%, S-соединений < 0,0002%, бромное число < 5. Выход ксилолов аналогичной чистоты 92,9%. Избирательность извлечения р-ром моноэтаноламина приблизительно прямо пропорциональна отношению углерод : водород в компонентах сырья и обратно пропорциональна их т-ра кипения. Н. Кельцев

51526. **Получение кристаллических комплексов при обработке нефтепродуктов карбамидом. Батори** (Karbamidos kristályvegyület képzés vizes karbamiddal. Báthory József), Magyar kémik, lapja, 1955, 10, № 9, 284—287 (венг.)

51527. **Парафиновый завод в Сарниа. Ньюбери** (Imperial's Sarnia waz plant. Newbury C. B.), World Petrol., 1957, 28, № 5, 96—99 (англ.)

Сообщается о пуске парафинового з-да в Сарниа (Канада) производительностью 15 400 *т* в год высококачественного парафина. Гач, полученный при депарафинизации рафинатов фенольной очистки, рекристаллизуется путем растворения в горячем р-рителе (кетоне) и последующего охлаждения аммиаком в кристаллизаторах (чиллерах), после чего микрокристаллич. парафин (П) отфильтровывается на трех вращающихся вакуумфильтрах (по 36 $м^2$ каждый). Кетон регенерируется из фильтрата двухступенчатой эвапорацией и отпариванием острым паром. Полученный парафиновый фильтрат используется для повторной рекристаллизации. Для сохранения низкого содержания воды в циркулирующем кетоне применяется азеотронная перегонка. Кристаллич. П после удаления кетона направляется на гидроочистку для улучшения цвета и запаха. Водород и П при повышенных т-ре и давлении проходят через катализатор (Мо на Al_2O_3). Для получения удовлетворительного цвета имеется 2 реактора — один для светлых, другой для темных П. Имеется установка для смешения очищ. П с требуемыми ингибиторами и другими добавками. Готовый П формуется в плитки на двух непрерывно работающих автоматах-машинах, дополненных автоматич. упаковкой плиток. С. Розеноер

51528. **Битумные эмульсии в качестве защитных покрытий. Уикс** (Asphalt emulsions as protective coating.) Weeks C. C.), Paint. Oil and Chem. Rev., 1954, 117, № 23, 17—18, 21—22, 24—26 (англ.)

51529. **Современные способы осушки природного газа. Мулль, Рогге** (Nowoczesne metody oczyszczania i osuszania gazu ziemnego. Mull Werner, Rogge Karol), Przegl. techn., 78, № 23, 977—981 (польск.)

Рассмотрены способы: 1) выделения воды из газа с помощью сепараторов, устанавливаемых у газовых скважин и снабженных фотоэлементами, для автоматич. удаления скопившейся воды; 2) осушки газа адсорбентами; 3) осушки газа путем охлаждения до низких т-р с помощью редуцирующих устройств; 4) подогрева газа с помощью газогорелочных устройств до т-р, обеспечивающих нормальную транспортабельность по газопроводу; 5) осушки газа в адсорбционной установке, в частности, триэтиленгликолем (I); 6) осушки газа путем впрыска I в газовый поток, с последующим выделением I для регенерации. Приведены технологич. схемы осушки и рассмотрены области практич. применения различных способов. К. Зарембо

51530. **Новый тип адсорбера для осушки газов у скважин. Сил** (New type of dry-desiccant adsorber performs well in removing water, hydrocarbons cheaply. Seale E. L.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 77, 106, 111 (англ.)

Описана автоматизированная адсорбционная установка, построенная у одной из газовых скважин в Техасе (США) для удаления влаги и углеводородов из газа производительностью 700 000 $м^3$ в сутки при давл. 70 *ат*. Установка состоит из 2 горизонтальных сепараторов и 2 параллельно включенных адсорберов, цикл работы которых сокращен до 72 мин. Н. Лапидес

51531. **Очистка газов этаноламинами.**— (Some operating problems in ethanolamine gas purification.—), Oil in Canada, 1957, 9, № 38, 18, 20, 22, 24 (англ.)

Рассмотрены вопросы технологии сероочистки газов р-рами этаноламинов. Г. Марголина

51532. **Исследования процесса сухой сероочистки газов. Коп** (The influence on purification process of some modern developments in the gas industry. Cope F. H.), Gas J., 1957, 292, № 4923, 409—412. Discuss., 415—416; Gas World, 1957, 146, № 3821, 860—866 (англ.)

Показано, что определение H_2S в газе йодометрич. методом дает значительно завышенные результаты вследствие присутствия в газах (особенно, напр., коксовых) HCN и ненасыщ. углеводородов. Установлено, что до 25% Fe_2O_3 в отработанной очистной массе превращается в берлинскую лазурь, что снижает ее активность. Приведены данные по влиянию толщины слоя очистной массы и скорости потока газа. Показано, что увеличение поверхности слоя очистной массы на 25—50% увеличивает эффективность поглощения H_2S на 140—180%. Показана также зависимость эффективности поглощения H_2S от его конц-ии в газе и целесообразность разбавления газа инертными газами. С. Гордон

51533. **Основные пути химической переработки метана. Тревиссой, Маццеи** (Sui principali usi chimici del metano. Trevissoi C., Mazzei I.), Metano, 1956, 10, № 9, 471—486 (итал.)

Обзор работ по конверсии метанистого газа (МГ) в синтез-газ (метод ОНИА), по термич. крекингу МГ для получения сажи и по получению из МГ синтез-газа (для синтеза по Фишеру-Тропшу) методами: а) конверсии с водяным паром и CO_2, б) с применением окислов металлов в качестве носителей O_2 при частичном сжигании МГ и в) частичного сжигания МГ с O_2 или воздухом. Библ. 25 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 5483. К. З.

51534. **Окисление метана под давлением. Фурман М. С., Шестакова А. Д.,** Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 98—108

См. также РЖХим, 1957, 61506

51535. **Взрывная конверсия метана. Сообщение 1-е. Двигатель внутреннего сгорания как мотор-газогенератор (Опыты на малом двигателе). Кобозев Н. И., Казарновский Я. С., Менделевич И. И.,** Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 155—166

См. РЖХим, 1957, 69724.

51536. **Глубокое термическое разложение метана. Спектор Б. В.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1078—1082

Разложение CH_4 в Ni- и Fe-реакторах — гетерогенно-каталитич. р-ция, тормозящаяся продуктами р-ции. Газ с содержанием H_2 до 95% может быть получен пропусканием CH_4 при 900° через Ni-трубку с объемной скоростью 1000, а через Fe-трубку, обработанную H_2 и покрытую сажистым углеродом, при объемной скорости 100. Г. Марголина

51537. Исследование процесса неполного горения метана в кислороде под давлением с целью получения синтез-газа. Анисонян А. А., Володько Н. П., Болдырева Л. А., В сб.: Хим. переработка топлива. М., АН СССР, 1957, 348—357

См. также: РЖХим, 1958, 2579

51538. Образование ацетилена при неполном сгорании метана в кислороде. Теснер (Formation of acetylene by incomplete combustion of methane in oxygen. Tesner P. A.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 2, 72—75 (англ.)

Излагаются результаты работ, проведенных в СССР. Описана термодинамика и кинетика образования C_2H_2 из CH_4, а также конструкция опытной печи для его произ-ва. М. Пасманик

51539. Исследование процесса получения ацетилена из природного газа с помощью электрических разрядов. III. О давлении и скорости газа, а также устойчивости дуги при разложении метана непосредственно в дуге в условиях пониженного давления. IV. О размерах дуговой трубки и образовании окиси углерода при разложении метана непосредственно при пониженном давлении. V. Об отложении углерода и сроке службы дуговой трубки при крекинге метана непосредственно в дуге. Ямамото (Yamamoto) Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 1, 31—37; № 6, 273—277; № 7, 315—317 (японск.)

Описано получение C_2H_2 разложением в дуге постоянного тока (сила тока 100—130 *а*, напряжение 300—400 *в*) природного газа, содержащего (в %): CO_2 5—10; CH_4 85—92; N_2 3—5. Ю. Ермаков

51540. Нефтехимические пути производства ацетилена. Шервуд (Les voies pétrochimiques de fabrication de l'acétulène. Sherwood Peter), Chimie et industrie, 1955, 73, № 1, 78—84 (франц.)

Дан обзор процессов произ-ва C_2H_2 из газообразных углеводородов неполным окислением, термич. крекингом и электроразрядом в газе. Г. Марголина

51541. Исследование процесса сажеобразования в диффузионном пламени природного газа. Робинович Е. Я., Теснер П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1957, вып. 1(9), 55—73

При лабор. исследовании процесса сажеобразования в диффузионном пламени природного газа измерялись: скорость образования сажевых частиц в различных по высоте участках пламени (путем улавливания сажи из пламени металлич. осадительной поверхностью), т-ра пламени на различной его высоте, выход и дисперсность сажи. Показано, что дисперсность образующейся сажи неодинакова по высоте пламени: внизу и вверху факела дисперсность сажи ~ в 1,5 раза больше, чем в средней части. Суммарная скорость образования сажевых частиц (разность между скоростью возникновения и скоростью сгорания частиц) имеет резко выраженный максимум при расстоянии от устья горелки до осадительной поверхности 170 *мм*. По суммарной скорости вычислялась средняя скорость образования частиц в различных горизонтальных сечениях пламени; показано, что эта скорость в различных сечениях по высоте пламени быстро растет, достигает максимума в центральной части пламени и затем почти прямолинейно падает; ее снижение в верхней части пламени объясняется авторами сгоранием сажевых частиц. Исследованием образцов сажи с различных концентрич. участков осадительной поверхности показано, что дисперсность сажи неодинакова и по горизонтальному сечению: в нижней части пламени внешние слои сажи имеют большую дисперсность, чем внутренние; в верхней же части пламени эта зависимость обратная. Измерением шероховатости сажевых частиц показано, что они имеют практически гладкую поверхность на большей части высоты факела и только в верхней его части их поверхности становится пористой. В. Кельцев

51542. Изучение процесса окисления дисперсных сортов канальной сажи. Полякова М. М., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3(11), 106—115

При изучении процесса окисления дисперсной канальной сажи с целью повышения содержания в ней летучих в-в (ЛВ) установлено, что при окислении воздухом в стационарном слое при т-ре 375—450° наряду с выгоранием сажи наблюдается повышение содержания ЛВ во времени, причем предельное содержание ЛВ растет с увеличением дисперсности сажи и т-ры окисления. Для сажи с уд. поверхностью 200 *м²/г* за 2,5 часа окисления при т-рах 375, 400 и 450° максим. содержание ЛВ составляет соответственно (в %): 12, 14 и 18. В слое сажи при окислении происходит значительный подъем т-ры, значительно превышающий т-ру окисления. Потери сажи при окислении (угар) зависят от т-ры, продолжительности обработки и толщины слоя; при перемешивании эти потери уменьшаются. А. Вавилова

51543. Исследование дисперсности сажи в различных точках диффузионного факела природного газа. Робинович Е. Я., Теснер П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та природн. газов, 1958, вып. 3(11), 82—94

Определена дисперсность сажи (С), отобранной из различных точек диффузионного факела природного газа. Уд. поверхность С в нижних участках и в середине составляет 102—105 *м²/г*, в верхней части 122 *м²/г*. Размеры части С на различных участках факела по высоте лежат в пределах 150—475 Å, в основной же массе (40—45%) частицы имеют размеры 250—300 Å. По высоте факела происходит непрерывное изменение размеров частиц С: в нижней части (60% относительной высоты) частицы растут, в верхней части — уменьшаются за счет их сгорания. Сохранение постоянной средней дисперсности частиц объясняется тем, что наряду с их увеличением идет образование новых мелких частиц. А. Вавилова

51544. Реконструкция цехов аммиачного производства Сталиногорского химического комбината, в связи с переходом на переработку природного газа. Азбель И. Я., Бюл. техн.-экон. информ. Сов. нар. х-ва Тульск. экон. администрат. р-на, 1957, № 1, 19—21

Описание мероприятий, проводимых в цехах аммиачного произ-ва на Сталиногорском хим. комбинате в связи с заменой основного сырья-кокса на Ставропольский природный газ (содержание CH_4 — 98%). При работе по принятой схеме одноступенчатой каталитич. шахтной конверсии с кислородом и водяным паром достигается наименьший расход природного газа на единицу продукции. В результате полного перевода аммиачного произ-ва на природный газ годовая экономия составит 70 млн. рублей. В конце 1958 г. намечено приступить к широкому применению природного газа в производственных цехах. А. В.

51545. Исследование ускоряющего влияния следов кислорода на пиролиз газообразных насыщенных углеводородов. Анжель, Комб, Летор, Никлоз (Étude expérimentale de l'influence accélératrice de traces d'oxygène sur la pyrolyse, (en phase gazeuse, de quelques hydrocarbures saturés). Engel J., Combe A., Letort M., Niclause M.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 5, 627—644 (франц.)

Кинетика пиролиза (П) *н*-C_3H_8 (I), *н*-C_4H_{10} (II), *н*-C_4H_8 (III) и $C(CH_3)_4$ (IV) исследовалась статич. методом в сосуде, нагреваемом при постоянной т-ре от 350 до 600°, при давл. 50—400 *мм* рт. ст. и в присутствии 0,07—2,8% O_2. Ход П наблюдали по измене-

нию давления в сосуде. Присутствие O_2 значительно повышало начальную скорость П для всех углеводородов и позволяло инициировать П при т-рах значительно ниже порога (П) (~450°). Ускорение П в присутствии O_2 наблюдалось только в начальном периоде П вследствие ингибирующего действия продуктов р-ции. Добавка $CH_3CH{=}CH_2$ к II снижала при П как инициирующий эффект O_2, так и процент превращения чистого II. Ход П IV значительно отличался от I, II и III: для IV начальная скорость П была меньшей, но ускоряющее действие O_2 продолжалось значительно дольше; средняя длина индуцированных O_2-цепей для I, II и III повышалась с повышением т-ры, а для IV — понижалась. Возможность увеличения % превращения добавкой O_2 была проверена П II в динамич. условиях введением O_2 частями по длине реакционного сосуда. Достигнуто только небольшое увеличение % превращения. А. Равикович

51546. **Адсорбционное разделение предельных углеводородов C_5—C_7. Соколов В. А., Андроникашвили Т. Г.,** Тр. Ин-та нефти, АН СССР, 1957, 10, 101—105

Проведены опыты по разделению предельных углеводородов C_5—C_7 и отделению от них ароматич. углеводородов (бзл., толуола ксилола) методом хроматермографии. Найдено, что на форму и сжимаемость зоны хроматограммы влияют скорость пропускания газаносителя (N_2), диаметр колонки, зернистость сорбента, кол-во анализируемой пробы, т-ра общего нагрева. Разработана конструкция прибора с объемом камеры 0,5 *мл* для измерения и идентификации газов путем определения их теплопроводности. Отмечается возможность проведения быстрого и точного анализа углеводородов указанным методом путем подбора соответствующих сорбентов. А Вавилова

51547. **Хлорирование природного газа. Фукуда, Накамура,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 226—232, 238 (японск.)

51548. **Результаты работы опытной установки по получению формалина из природного газа. Анисонян А. А., Гудков С. Ф., Иванов А. К., Ениколопян Н. С., Маркевич А. М., Налбандян А. Б.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (II), 130—142

Исследован процесс неполного окисления природного газа кислородом воздуха в присутствии окислов азота для получения формальдегида; в основу метода положено ускоряющее действие тетрабората калия на р-цию окисления CH_4 и тормозящее действие насадки на скорость окисления формальдегида в CO. Метод проверен на опытной установке производительностью 150 $м^3$ газовоздушной смеси в 1 час, на основе чего сделаны также технико-экономич. расчеты процесса. А. Вавилова

51549. **Конденсаты газоконденсатных месторождений и переработка их на светлые нефтепродукты. Великовский А. С., Саввина Я. Д.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 1, 17—23

Обсуждается целесообразность организации сбора и переработки конденсата (К), выделяющегося после добычи из газа газоконденсатных месторождений (отличающегося от обычных газов наличием углеводородов, кипящих в широких пределах: до 300° и выше), и снижения его давления до ~60 *ат*; фракционный состав конденсата зависит от давления и т-ры в газовой залежи. Исследованные К содержат небольшое кол-во S, имеют кислотность 0,3—0,7 *мг* KOH на 100 *мл* и не содержат смолистых в-в и непредельных углеводородов. Установлена возможность получения из К автомобильных бензинов и дизельного топлива, а также указаны пути переработки К на другие нефтепродукты. А. Вавилова

51550. **Сжатые углеводородные газы как растворители нефти и нефтяных остатков. I. Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 11, 63—68

Из результатов эксперим. исследований растворимости некоторых нефтей (Н) в CH_4, CO_2, C_2H_4 и CH_4 с добавками его гомологов при давл. 100—800 *атм* и различных соотношениях объемов газа (Г) и Hследует, что с увеличением давления растворимость Н в Г резко возрастает, причем присутствие в Н большого кол-ва легких фракций способствует большему растворению в Г ее высокомолекулярных компонентов. Растворимость Н в Г мало меняется с т-рой и зависит от природы р-рителя, при этом растворяющая способность последнего растет в ряду CH_4—C_2H_6—C_2H_4—C_3H_8; добавление C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8 к CH_4 улучшает его растворяющую способность. Растворимость Н в смеси Г, содержащей большое кол-во C_3H_8 и C_3H_6 достигает больших величин уже при сравнительно невысоких давлениях. А. Вавилова

51551. **Определение коэффициента сжимаемости газов Z. Вопросы промысловой технологии. Кемпбелл** (Calculation of the compressibility factor Z Elements of field processing — 34. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 142—143 (англ.)

Приводятся графики для определения коэф. сжимаемости реальных газов $Z = PV/RT$, в зависимости от приведенных т-ры и давления, составленные по данным Нельсона и Оберта, полученным для 30 различных газов, включая компоненты природного газа. С. Розеноер

51552. **Эжектор для природного газа. Василеску, Пимснер** (Compresorul cu jet de gaze naturale. Vasilescu A. C., Pimsner), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 3, 131—137 (рум.; рез. русск., нем.)

Даются принципы расчета и приводятся эксперим. данные работы 4 типов эжекторов, применяемых на газовых промыслах для транспорта газа низкого давления за счет энергии газа от скважин высокого давления. Б. Энглин

51553. **Применение сжиженного метана для автотранспорта. Полянский Р. П., Самоль Г. И.,** Газ. пром-сть, 1947, № 7, 26—31

Рассмотрены преимущества сжиженного метана как автомобильного топлива по сравнению со сжатыми газами. Описана конструкция автомобильных метановых баллонов полезной емк. 42 и 85 *л*, с мипоровой изоляцией, рассчитанных на рабочие давления до 10 *ати*; приведены их характеристики и эксплуатационные показатели. Приведена схема автомобильной установки с таким баллоном. Под давлением паров жидкий метан из баллона поступает в испаритель, обогреваемый водой из системы охлаждения мотора или отходящими газами; затем пары его проходят автоматич. переключатель, отрегулированный на давл. 2 *ати*, и двухступенчатый редуктор, после которого поступают в карбюратор-смеситель и, после смешения с воздухом, в цилиндры двигателя. При превышении в баллоне рабочего давления, на которое отрегулирован переключатель, последний закрывает жидкостную питательную линию и открывает линию от паровой фазы баллона в редуктор; после снижения давления в баллоне переключатель вновь открывает жидкостную линию. Приведены показатели работы грузовых автомобилей на сжиженном метане. Дана также технологич. схема рефрижераторной установки для таких автомобилей. М. Пасманик

51554. **Определение температуры взрыва горючих жидкостей. Верхняя температура взрыва топлив для карбюраторных двигателей. Гем, Шён** (Bestimmung der Explosionspunkte von brennbaren Flüssigkeiten. Obere Explosionspunkte von Vergaserkraft-

stoffen. Gehm K.-H., Schön G.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 6, 419—424 (нем.; рез. англ., франц.)

51555. **Влияние чувствительности бензина к методу испытания на дорожное октановое число. Моррис** (Effect of gasoline sensitivity on road octane number. Morris William E.), Oil and Gas. J., 1956, 54, № 82, 93—94 (англ.)

Приводятся данные испытаний различных бензинов на автомобилях типов J, 1956, и M, 1955. Из двух бензинов с одинаковыми исследовательскими октановыми числами (ИОЧ) при прочих равных условиях бензин с более низкой чувствительностью [разность октановых чисел между исследовательским и моторным (МОЧ) методами] дает лучшее дорожное октановое число (ДОЧ). Влияние чувствительности может быть весьма значительным или очень малым, в зависимости от типа двигателя и характеристики топлива. Если детонация возникает при малом числе оборотов двигателя, ДОЧ топлива приближается к ИОЧ. Если детонация наблюдается при высоком числе оборотов двигателя, то ДОЧ приближается к МОЧ. Высокая скорость и высокая т-ра при дорожных испытаниях способствуют снижению ОЧ продажных бензинов, в особенности обладающих высокой чувствительностью, так как при определении ОЧ моторным методом число оборотов двигателя и т-ра смеси выше, чем при исследовательском методе.

С. Розеноер

51556. **Номенклатура бензинов. Яландер** (Benzin nomenklaturen. Jalander Y. W.), Suomen apteekkariyhd. aikakauslehti, 1955, № 9, 123—126 (шведск.)

Приводится номенклатура шведских бензинов с указанием т-р выкипания, уд. веса, фракционного и хим. составов. Дается сопоставление с фирменными названиями и номенклатурами других стран. Н. Щеголев

51557. **Новое в использовании компонентов смешения автомобильных топлив. Финниган, Перси** (New concept in use of blending stock. Finningan F. T., Percy A. W.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 60, 84—90 (англ.)

При дорожно-эксплуатационных испытаниях (ДИ) на нескольких автодвигателях (Д) с 3 образцами компаундированных бензинов установлен ряд зависимостей. Компаундирование продуктов реформинга с легкими изомеризованными прямогонными дистиллятами дает смесь с октановым числом (ОЧ) 97,5, по качеству превосходящую 100-октановое топливо, содержащее высокий процент олефинов и ароматич. углеводородов. При работе Д на малых скоростях и полном дросселировании колич. ароматич. углеводородов и олефинов не должно быть > 25—35%. При более высоком их содержании и на высоких скоростях, при частичном дросселировании снижается дорожное ОЧ. ДИ проводились на смесях: 1) с бензином каталитич. крекинга, 2) высокооктановым продуктом каталитич. реформинга, 3) низкооктановым продуктом каталитич. реформинга, 4) прямогонным лигроином, 5) легким изомеризатом с концом кипения 93°. Для ДИ составлялась смесь из равных кол-в изомеризата и реформата (3 *мл* этиловой жидкости на 3,78 *л* смеси). Испытания велись на Д со степенью сжатия 10:1. Графически показано, что при увеличении числа оборотов с 1 500—3 000 в 1 мин. ОЧ снижается с 98 до 94. Это соотношение соблюдается для топлив с ОЧ 95, 97,5 и 100 и проверено на 4 образцах смеси с различными соотношениями упомянутых компонентов.

А. Некрасов

51558. **Стабильность и смешиваемость тяжелых топлив. Маршалл** (Stabilität und Mischbarkeit von Heizölen. Marshall T. M. B.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 9, 273—279 (нем.; рез. англ., франц.)

Стабильность и смешиваемость котельных топлив определяется отсутствием тенденции к образованию сухого осадка, содержащего большие кол-ва углерода. Это не является показателем нестабильности, так как выпадают диспергированные частицы и не меняется структура топлива, которое можно рассматривать как коллоидальный р-р асфальтенов в мальтенах при пептизации мицелл. Ароматич. углеводороды улучшают стабильность топлив, так как способствуют ароматизации асфальтенов; поверхностноактивные в-ва разрушают эмульсию вода в масле, а также пептизируют в-ва, находящиеся во взмученном состоянии. Мыла дают хорошие результаты только при прибавлении больших кол-в, что экономически невыгодно.

М. Пасманик

51559. **Механизм возникновения детонации в моторах внутреннего сгорания. Лавров Ф. А., Магидина А. И., Осницкая Л. К.,** Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1957, 10, 307—316

Изучались скорость образования промежуточных продуктов окисления бензина (Б) и их влияние на склонность топлив к детонации; окисление проводилось на лабор. установке, причем получаемые продукты конденсировались в ловушках. Показано, что с увеличением конц-ии перекисей (П), добавляемых в Б с конденсатом (состав: П 1%, альдегидов 9—30%, фенолов 3%, нейтр. кислородных соединений 33%, карбоновых к-т 5%) октановое число Б закономерно снижается. Добавление ТЭС в Б, подвергающийся окислению, влияет на образование П, напр., 7 *мл* ТЭС на 1 *л* Б снижает содержание П с 21,58 *мг* активного O_2 до 2,48 *мг*, причем октановое число Б повышается с ростом конц-ии ТЭС. Каждому содержанию П соответствует определенная конц-ия ТЭС, доводящая детонационную стойкость смеси до исходного значения.

А. Вавилова

51560. **Исследование детонации бедных смесей. Сергель О. С.,** Тр. Моск. авиац. ин-та, 1957, вып. 92, 31—48

Проведено исследование детонационных свойств бедных смесей (С) и их объемного воспламенения при сжатии на одноцилиндровом карбюраторном двигателе с переменной степенью сжатия при 900 об/мин и т-рой С на всасывании 100°. Показано, что максим. интенсивность детонации (Д) и воспламенения от сжатия имеют топливовоздушные С стехиометрич. состава. При обеднении С интенсивность Д уменьшается, но одновременно уменьшается и величина мощности на пределе возникновения Д. Установлена возможность интенсивной Д и объемных воспламенений от сжатия бедных С; при ε-10 бензино-воздушные С (Б-70) детонируют при α-1,6 и угле опережения зажигания φ-21° до ВМТ. Воспламенению от сжатия как богатых, так и бедных С предшествует предпламенный хим. процесс, очевидно цепного характера, облегчающий переход к тепловому взрыву.

А. Вавилова

51561. **О механизме антидетонационного действия ароматических аминов. Браун, Маркли, Шапиро** (Mechanism of aromatic amine antiknock action. Brown Jerome E., Markley Francis X., Shapiro Hymin), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 10, 2141—2146 (англ.)

Проведено исследование эффективности в качестве антидетонаторов 104 ароматич. аминов различного строения по исследовательскому и моторному методам. З. Саблина

51562. **Высокопроизводительные топлива. Кракнелл** (High-energy fuels. Cracknell J. R.), Flight, 1957, 71, № 2512, 332—334 (англ.)

Применение авиатоплив с более высоким энергосодержанием, чем у углеводородных, позволило бы

улучшить ряд летных характеристик самолета — скорость, дальность полета, полезную нагрузку и пр. Приведены «индексы работы» (теплота сгорания, отнесенная к единице веса и единице объема) для некоторых вероятных неуглеводородных авиационных топлив. Если «индекс работы» керосина принять за единицу, то индекс Be составит 5,60, B = 5,17, пентаборана 1,85, Al 1,71, C 1,59, диборана 1,57, Si 1,49, Ti 1,08, ацетилена 0,95, гидрида Li 0,92, Mg 0,7, Li 0,65. Рассматриваются причины нецелесообразности применения таких топлив, как Be, Al, C и диборана. Наиболее перспективными, по-видимому, являются пентаборан и бор. Уд. весовое теплосодержание пентаборана в 1,6 раза, а объемное в 1,17 раза выше, чем у керосина. Пентаборан представляет из себя подвижную жидкость с т-рой застывания — 47° и т-рой кип. +65°. Он сравнительно легко получается и не очень дорог. Отрицательные свойства — токсичность нестабильность при хранении, взрывоопасность и коррозионноактивные продукты сгорания. Бор является стабильным в-вом, не воспламеняющимся до 700°. Его можно применять в виде взвеси в керосине или пентаборане. Уд. объемное теплосодержание взвеси бора в керосине в 2,4, а бора в пентаборане — в 2,5 раза больше, чем у керосина. Рассматриваются типы двигателей, в которых наиболее целесообразно применять эти виды топлива, способы подачи в камеру сгорания, условия хранения, конструктивные материалы, необходимые при работе с этими горючими, и пр. Перечислены типы самолетов и снарядов, разрабатываемых в США под новые высокопроизводительные топлива на основе бора.

Л. Пашковская

51563. **Несимметричный диметилгидразин — пусковое топливо для ракетных двигателей, в которых в качестве окислителя используется азотная кислота.** Поттер, Байингтон (Unsymmetrical dimethyl hydrazine as a starting fluid for nitric acidjet fuel rocket engines. Potter R. L., Byington H. W. Amer. Rocket Soc. [Preprints]. 1957, № 330, 1—16) (англ.)

Исследование работы жидкостно-реактивного двигателя (ЖРД), в котором в качестве горючего используется топливо Jp-4, а в качестве окислителя красная азотная к-та (I), показывает, что несимметричный диметилгидразин (II), применяемый в качестве пускового топлива, обеспечивает надежный запуск ЖРД в широком диапазоне окружающих условий (т-ра от −54 до +138°; давление воздуха, соответствующее высоте до 20 *км*). Период задержки воспламенения (ЗВ) II с I в этих условиях изменяется от 10 до 30 мсек., т. е. в нормах технич. требований на пусковое топливо. Присутствие в **II** до 5% влаги не оказывает существенного влияния на ЗВ смесей **II** с **I**. Значительное влияние на ЗВ II оказывает степень разбавления II. Так, добавка в **II** 40% Jp-4 увеличивает ЗВ до 80 мсек. С увеличением т-ры уд. вес и вязкость II снижаются, а давление насыщ. паров возрастает. В условиях испытаний обращение с **II** не вызывало затруднений.

В. Зрелов

51564. **Окись этилена в качестве однокомпонентного ракетного топлива. Грин, Гордон** (Ethylene oxide as a monopropellant. Greene Stanley A., Gordon Leonard J.), Jet Propuls., 1957, 27, № 7, 798—799 (англ.)

При разложении окиси этилена образуются H_2, CO, CH_4, C_2H_6 и C. В некоторых случаях найдены следы C_2H_4, но не более 0,1%. По составу газа, определенному эксперим. путем, и исходя из т-ры камеры вычислено значение C^x (линейная скорость потока). Практически полученные результаты составляют 94% от теории.

М. Пасманик

51565. **Система для регулирования влажности при испытаниях ракетных топлив. Томас** (Here's the system that Phillips uses to achieve humidity control for rocket-fuel testing. Thomas F. M.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 10, 130, 133 (англ.)

Твердые ракетные топлива приготовляются путем смешения хим. окислителей со связующими агентами, которые одновременно являются и горючими и часто очень гигроскопичны и нуждаются в предварительной сушке. Для сохранения их физ. свойств во время компаундирования и обеспечения точности результатов при баллистич. испытаниях готовые заряды необходимо предохранять от повторного увлажнения. Фирма Филлипс Петролеум применила эффективную и экономичную систему кондиционирования воздуха, подающегося в рабочие помещения, с его хим. осушкой при помощи жидкого абсорбента «Kathene».

Л. Пашковская

51566. **Вальтеровский процесс для получения тяги. Части 1, 2. Применения. Круска** (Das Walter-Verfahren, ein Verfahren zur Gewinnung von Antriebsenergie. Anwendungen. Teil 1, 2. Kruska E.), VDI-Zeitschrift, 1955, 97, № 21, 709—713; № 24, 823—829 (нем.)

Даются схемы и описание установки, использующей в качестве окислителя H_2O_2, на подводных лодках водоизмещением 80 и 300 *т*. Даны примеры применения способа Вальтера в комбинации с дизелем, а также в двигателе для торпед, при старте самолетов и пр. См. также РЖХим, 1957, 9347.

Б. Энглин

51567. **Комплексное использование местных топлив УССР. Каталитический крекинг широкой фракции смолы бурых углей александрийского месторождения. Даль В. И., Рубан И. Н.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 3, 411—414

На лабор. установке исследовалось влияние т-ры, в пределах 300—500°, на выход продуктов при крекинге в присутствии промышленного синтетич. алюмосиликатного катализатора фракции 200—350°, полученной из буроугольной смолы после отгонки 5,9% фракций, выкипающих до 200°, выделения 12,6% твердых парафинов и удаления фенолов. Фракция содержала 37,5% парафино-нафтеновых углеводородов, 12,4% легкой ароматики, 10,2% средней, 17,2% тяжелой и 22,6% асфальтосмолистых в-в. При подаче сырья в реактор в жидкой фазе образование кокса достигло 28% (т-ра 400°). Поэтому перед поступлением на катализатор сырье предварительно испарялось. Кол-во перерабатываемого за один опыт сырья выбиралось с таким расчетом, чтобы отложение кокса не превышало 1,5% от веса катализатора. Максим. выход бензина 31,6% был получен при 450° и объемной скорости 0,35—0,4 час$^{-1}$. При уменьшении последней несколько увеличиваются выход бензина и коксообразование. Максим. выход керосиновой фракции составил 37% при 350°. Получаемые бензины содержат мало серы. Содержание парафино-нафтеновых углеводородов в бензине составляло 23% при 350° и почти 0% при 450°, а в керосине соответственно 27,4 и 20,1%. Содержание ароматич. в бензине достигало 74,6% при 350° и 97,6% при 450°, а в керосине 68,6 и 77,4%.

Б. Энглин

51568. **Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефти Саратовского месторождения. Сообщение 4. Коваленко Н. И., Юхимович Г. П.**, Уч. зап. Саратовск. ун-т, 1956, 44, 99—105

Изучены угол вращения плоскости поляризации, плотность и мол. вес масляных фракций одного из образцов нефти Соколовой горы (Саратовское месторождение). Установлено, что низкокипящая фракция со средней т-рой кипения $t_{ср} = 65°/1$ *мм* имеет левое

вращение, кривая $\alpha = f(t_{ср})$ имеет максимум ($\alpha_{макс}$ 1,17°). Кривые плотности и мол. вес. в области фракций с максим. отпич. активностью имеют характерные перегибы. Фракция с максим. оптич. активностью у изученной нефти практически характеризуется той же средней т-рой кипения и средним мол. весом, что и аналогичные фракции других исследованных нефтей Саратовского месторождения. Изучены зависимости величины мол. веса, определяемого криоскопич. методом, от конц-ии фракции в р-ре и величины угла вращения плоскости поляризации фракций от природы бесцветного оптически недеятельного р-рителя, понижающего интенсивность окраски наиболее высококипящих масляных фракций. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 12497. Г. Марголина

51569. Аномалия вязкости смесей масел различной химической природы. Великовский Д. С., Каждан П. И., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, **1958, 2, 245—249**

Установлено, что вязкость (В) смесей масел (М) различной химич. природы (напр., нефтяного и силиконового) при всех т-рах значительно ниже, чем В смесей двух одинаковых М с такими же исходными В. Эту аномалию В используют для получения М с особо благоприятными вязкостно-температурными свойствами, причем применяют смеси М, обладающих даже при низких т-рах меньшей В, чем В обоих исходных компонентов. Напр., смесь 80% силиконовой жидкости и 20% нефтяного М, характеризующихся В при —30° соответственно 105 и 500 *сст*, обладает при той же т-ре В — 85 *сст*. Депрессия вязкости проявляется сильнее при низких т-рах, что является весьма ценным в условиях эксплуатации. А. Вавилова

51570. Исследования по искусственному и естественному старению минеральных смазочных масел, не содержащих присадок. Шпенглер, Хёсль (Untersuchungen über künstliche und natürliche Alterung unlegierter Mineralschmieröle. Spengler Günter, Hössl Herbert O.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 10, 686—690 (нем.)

Приводятся результаты исследования искусств. и естественного старения минер. масел, не содержащих присадок. Для искусств. старения применялись: окисление воздухом в динамич. и статич. условиях и окисление O_2 по Сляю. Естественное старение масла фиксировалось после 1500-*км* пробега автомашин Опель-рекорд, VW и Порша. Для оценки свежих масел и подвергшихся окислению определялись: кислотное число, число омыления, содержание твердого асфальта (ТА), масляных и асфальтовых смол, твердых посторонних в-в, S, йодное число, мол. вес, $n^{20}D$, d_4^{20} и вычислялось распределение углерода по методу $n = d = M$. Окислению подвергались два сорта масел класса SAE = 20. Исследовалось влияние предварительной обработки масла H_2SO_4, отбеливающей землею, совместно H_2SO_4 и землею, удаления смол или ТА до или в процессе окисления. Кроме того, окислению подвергалось регенерированное масло, а также три фракции масла, полученные адсорбционным разделением свежего масла. Исследования показали, что известная часть продуктов старения (смолы, ТА) оказывает благоприятное влияние на сопротивляемость старению, напр., в отсутствие ТА наблюдается повышенное смолообразование. Изменение хим. состава масла при окислении протекает таким образом, что в конечной стадии наблюдается увеличение содержания нафтеновых углеводородов и уменьшение ароматич. и парафиновых углеводородов. Регенерированные масла более стабильны при окислении, чем свежие. Полное удаление ароматич. углеводородов ухудшает стабильность масла. Отработанные масла, полученные после 1500-*км* пробега трех машин различных марок, имеют близкие свойства. Б. Энглин

51571. Изменение качества дизельных масел, предназначенных для работы в тяжелых условиях, в процессе их применения и его значения для смены масла и его испытания. Кендалл, Ричардс (Die Veränderung der HD-Dieselmotorenöle im Gebrauch und ihre Bedeutung für die Ölwechselpraxis und Schmierölprüfung. Kendall N., Richards L. J.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 7, 444—449 (нем.)

Обобщение результатов многочисленных моторных испытаний по влиянию щелочности масла, обусловленной наличием в нем присадок, на износ и загрязнения дизельного двигателя. Рассматриваются различные факторы, влияющие на расход присадки в масле. В основном расход присадки определяется кол-вом S-соединений, сгоревших в двигателе вместе с топливом, т. е. содержанием S в топливе и расходом последнего. Двигатели с форкамерой требуют более высокого содержания присадки в масле, чем двигатели с непосредственным впрыском. Приводится ф-ла для определения расхода присадки в работающем масле, устанавливающем связь между содержанием присадки в свежем масле, расходом масла и необходимым временем смены масла. Рассматривается возможность работы без смены масла. Описывается методика оценки качества масла с присадками. Б. Энглин

51572. Удлинение сроков работы масла в циркуляционных системах смазки судовых паротурбинных установок. Якубовский С. М., Тр. Ленингр. кораблестроит. ин-та, 1957, **вып.** 20, 13—21

Рассматриваются причины быстрого старения масла (М) в циркуляционных системах смазки судовых силовых установок, среди которых значительную роль играет отсутствие надлежащего ухода за М во время эксплуатации. Рекомендуются мероприятия для продления сроков службы М: предупреждение проникновения воздуха и воды в систему; удаление воздуха, воды и металлич. пыли, попадающей в М при истирании зубцов передачи; очистка М от продуктов окисления; очистка системы смазки от шлама и других остатков отработанного М перед заливкой свежего М. Предложено изменение в принципиальной схеме систем смазки главных механизмов судовых паротурбинных установок. А. Вавилова

51573. Диэлектрические потери в трансформаторных маслах. Потхофф (Dielektrische Verluste in Transformatorölen. Potthoff Karl), Elektrotechn. Z., 1957, A78, № 24, 881—883 (нем.)

Проведено изучение хим. состава различных трансформаторных масел (ТМ), выпускаемых в ФРГ, Англии, США. Экспериментально установлено, что $\operatorname{tg}\delta$ окисленных ТМ, содержащих относительно высокое кол-во ароматич. углеводородов (содержание атомов С в ароматич. кольцах 15—18%), примерно в 20 раз выше, чем в ТМ с низким содержанием ароматич. соединений (содержание атомов С в ароматич. кольцах $\leqslant 4\%$). Германские ТМ содержат большое кол-во ароматич. соединений, чем и объясняется высокое значение $\operatorname{tg}\delta$ этих ТМ в эксплуатации. Американские ТМ бедны ароматикой, в силу чего $\operatorname{tg}\delta$ в эксплуатации повышается незначительно. М. Ш.

51574. Консистентные смазки нефтеперерабатывающего завода в Риеке (Югославия) (Upute o gorivu i mazivu. Konzistentna mast KLM — Proizvod Rafinerije nafte u Rijeci. **A. B.**) Nafta (Jugosl.), 1956, 7, № 5, 157—160 (сербо-хорв.)

Даны физ.-хим. и эксплуатационные характеристики вырабатываемых з-дом консистентных смазок. К. Зарембо

51575. Разрушение консистентных смазок под влиянием облучения. Хоттен, Карролл (Radiation

damage in lubricating greases. **Hotten B. W., Garroll J. G.**), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 217—220 (англ.)

При γ-облучении консистентных смазок, приготовленных на обычных мылах в качестве загустителей, заметно разрушается их коллоидальная структура. В результате смазки вначале размягчаются, а затем затвердевают. Этот эффект может быть понижен применением вместо обычных загустителей синтетич. ароматич. агентов, напр. октадецил-α-метилнафталина или пентапропенил-α-метилнафталина.

А. Некрасов

51576. **Твердые смазочные материалы для температур до 540°. Питерсон Джонсон** (Solid lubricants for temperatures to 1000° F. Peterson M. B., Johnson R. L.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 4, 203—207 (англ.)

Вследствие повышения рабочих т-р в воздушнореактивных и других авиационных двигателях примерно до 540° известные твердые смазочные материалы, напр. двуокись молибдена и графит, при этих т-рах не обеспечивают надежной смазки узлов трения, так как уже при 400 и 455° они окисляются кислородом окружающего воздуха и теряют свои смазочные свойства. Из изученных окислов тяжелых металлов: PbO, Pb_3O_4, Bi_2O_3, CdO, In_2O_3, WO_3, Sb_2O_3 и PdO, наилучшей при 540° оказалась PbO, показавшая на машине трения наименьшие коэф. трения (КТ) 0,09 при 480° и выше. При понижении т-ры $< 480°$ КТ для PbO возрастает, а при комнатной т-ре — становится чрезвычайно высоким. Причиной повышения КТ для PbO при понижении т-ры до 480—370° является образование Pb_3O_4, имеющей более плохие смазывающие свойства. Так, КТ у Pb_3O_4 в 3 раза выше, чем у PbO. Испытания PbO при 590° дали также хорошие результаты. По-видимому, верхним рабочим пределом для PbO является т-ра ~870°, при которой уже наступает разложение.

В. Зрелов

51577. **Развитие в области смазки. Банктё** (L'évolution de la lubrification. Bencteux Michel), Mach.-outil franç., 1957, **22**, № 117, 87, 89 (франц.)

Описаны свойства и преимущества MoS_2, применяемого в США, Англии, Германии, Швеции, по сравнению с другими смазочными материалами (напр., графитом), особенно в условиях высоких давлений, весьма малых и больших скоростей и т-р, резко отличных от нормальных. Предыдущ. сообщение см. РЖХим, 1958, 37538

Г. Марголина

51578. **Применение водно-графитной смазки в эксплуатации. Штефан** (Grundlagen und Verwendungsmöglichkeiten der WG-Schmierung. Stephan Carl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 22, 649—651 (нем.)

Приведены опытные данные по пуску и эксплуатации механизмов, работающих на водно-графитной смазке. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 66076.

М. Рейбах

51579. **Шлифующие и шлифующе-полирующие консистентные пасты-эмульсии. Тихомиров М. Н.**, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1955, **11**, № 3, 83—91

Проведены испытания различных составов паст на специально сконструированном приборе. Наиболее эффективными оказались эмульсии типа вода в масле с известковым мылом смоляных и нефтяных к-т, а также канифольным мылом, в качестве эмульгаторов.

М. Липец

51580. **Химическая обработка (очистка) нефтепродуктов. Мюллер** (Die chemische Behandlung und Fertigung der Erdölprodukte. Ein Beitrag zur Erdölraffination. Müller Gerhard), Lab.-Praxis, 1957, **9**, № 6, 68—70 (нем.)

Перечисление стандартов ФРГ на методы анализа жидкого газа, бензина, лигроина и дизельного топлива. Описание нестандартизованных методов анализа тех же продуктов: колич. определения меркаптанов, дисульфидов, серы, меди и качеств. свободной серы, а также методов анализа NaOH, диэтаноламина и фурфурола после очистки ими нефтепродуктов. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1958, 48070.

А. Равикович

51581. **Применение масс-спектрометрии к анализу нефтепродуктов. Тальрозе В. Л.** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 61—71

Освещены вопросы применения масс-спектрометрич. метода для анализа углеводородов, конструкции прибора, расшифровки спектров, приготовления эталонов и проч. Отмечается заметное развитие применения этого метода при исследовании нефтей, а также легких и тяжелых нефтепродуктов. Библ. 20 назв.

А. Вавилова

51582. **Определение скорости воспламенения газов, имеющих $Z > 100$ *см/сек*$^{-1}$, с помощью аппарата Доммера. Шмидт** (Bestimmung der Zündgeschwindigkeit von Gasen, bei denen $z > 100$ cm/s^{-1} ist, bei Benutzung des Dommer-Gerätes. Schmidt Karl-Heinz), Gas- und Wasserfach, 1957, **98**, № 27, 683—686 (нем.)

Рассматривается графич. зависимость скорости воспламенения газов (Z) от высоты реакционного конуса в аппарате Доммера, положенная в основу новой шкалы для этого аппарата. Применение новой шкалы позволяет с достаточной точностью определять Z при использовании малых сопел (с поперечным сечением 0,212 *см*) в тех случаях, когда Z превышает 100 *см/сек*$^{-1}$.

Б. Энглин

51583. **Определение сернистых соединений в средних нефтяных погонах. Каркмер** (Determining sulfur compounds in petroleum naphtha. The humble scheme. Karchmer J. H.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 80—85 (англ.)

В статье, обобщающей результаты ряда предшествующих работ, описана простая схема группового анализа сернистых соединений в нефтяных фракциях, выкипающих до 290°. За основу принята схема Болла (Ball J. S., «Determination of Types of Sulfur Compounds in Petroleum Distillates», U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 3591, 1941), в отдельные стадии которой введены дополнительные усовершенствования. Определение элементарной S, органич. полисульфидов, алифатич., циклич. и ароматич. сульфидов производится полярографически; определение H_2S и меркаптанов методом потенциометрич. титрования в неводн. средах; дисульфидов — восстановлением $Zn + CH_3COOH$; тиофенов — масс-спектроскопически, после хроматографич. отделения олефинов и парафинов.

Н. Безингер

51584. **Определение меркаптанов в жидких и газообразных углеводородных смесях. Ромовачек, Беднарж** (Stanovení merkaptanů v uhlovodíkových směsích a v plynu. Romováček J., Bednář J.), Paliva, 1958, **38**, № 1, 9—12 (чешск.; рез. нем., русск.)

Проведенным сопоставлением применяемых методов определения меркаптанов (М) в жидких и газообразных продуктах показано, что из методов: колориметрич. (1), потенциометрич. (2) и амперометрич. (3) последний является предпочтительным по своей чувствительности, воспроизводимости и скорости. Предложен, проверенный при определении М в бензоле, метод анализа, пригодный при наличии в пробе сероуглерода, который искажает результаты анализа по (2) и (3) методам. По этому методу проба бензола обрабатывается 0,01 н. р-ром $AgNO_3$, р-р затем продувается азотом для удаления CS_2, после чего избыток $AgNO_3$ оттитровывается 0,01 н. р-ром *н*-додецилмеркаптана в изопропиловом спирте.

К. Зарембо

51585. Определение теплоты сгорания легких нефтепродуктов. Патцау (Oznaczanie ciepła spalania lekkich produktów naftowych. Patzau S.), (Kraków) Nafta, 1953, 9, № 1, 2 (польск.)

Приведены результаты сравнительных определений теплоты сгорания различных горючих. A. Hulanicki

51586. Лабораторная оценка сопротивляемости окислению индустриальных масел. Милз, Кипп (Laboratory evaluation of the resistan ce to oxidation of «Re & O» industrial oils. Milz W. C., Kipp E. M.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 6, 396—400 (англ.)

Проведено сравнительное окисление 40 различных товарных масел для циркуляционных систем («R» и «0» — содержащих ингибиторы коррозии и окисления) методами Алкоа (1-й метод) и ASTM (2-й метод) D-943 для турбинных масел. 1-й метод является измененным методом Сляйя: пробка колбы Сляйя снабжается U-образным ртутным манометром, окисление 13 *мл* масла ведется при 115° в присутствии медной проволоки (диам. 0,16 *мм*, 5 кусков по 5,1 *мм*), устанавливается индукционный период (ИП) — время окисления до падения давления O_2 в колбе на 60 *мм* рт. ст. По 2-му методу определялся ИП как время окисления (при 95°) масла до приобретения им кислотности 0,4 *мг* КОН или значения поверхностного натяжения 18. Установлено известное соответствие между значениями ИП по 1-му и по 2-му методам. Авторы считают возможным оценивать стабильные масла, дающие по 2-му методу ИП не менее 500 час., более простым, 1-м методом, ИП не менее 75 час. А. Равикович

51587. Вязкостно-температурные характеристики смазочных масел. III. Средняя вязкостно-температурная зависимость для масел. IV. Вывод константы для уравнения вязкостно-температурной зависимости масел из формулы Фогеля — Камерона. Рост (Das Viscosität — Temperatur Verhalten von Schmierölen. III. Das mittlere viscosität-Temperatur Verhalten der Öle. IV. Ableitung einer Kennzahl für das V. T. Verhalten von Ölen aus der Vogel Cameron-Formel. Rost Ulrich), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 9, 650—651; № 10, 718—722 (нем.)

Предложена номограмма, упрощающая определение необходимых величин. Сообщение II. см. РЖХим, 1957, 61469. Н. Щеголев

51588. Колориметрическое определение N-фенил-1-нафтиламина в свежих и отработанных маслах. Левин, Маршалл (Colorimetric determination of N-phenyl-1-naphthylamino in new and used oils. Levine W. S., Marshall W. A.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 1019—1022 (англ.)

Разработан быстрый колориметрич. метод определения ингибитора окисления N-фенил-1-нафтиламина в смазочных маслах, применимый к любым маслам независимо от происхождения и срока хранения. М. Липец

51589 С. Нефтяные продукты. Экстракционный бензин. (Ptzetwory naftowe. Benzyna do ekstrakcji). Польск. стандарт С—96022, 1957

51590 С. Асфальтовая мастика для кровельных покрытий из природного асфальта. (Mastic asphalt for roofing, natural rock asphalt aggregate). Англ. стандарт 1162, 1957

51591 П. Методы и устройства для разделения нефти и газа. Мейерс (Methods and means for separating oil and gas. Meyers Charles O.) [National Tank Co.]. Пат. США 2765045, 9.10.56

Патентуется метод выделения способных сжижаться углеводородов из выходящего из скважины потока природного газа. Поток с высоким давлением проходит через ступень редуцирования (Р) и поступает в зону разделения (ЗР), где при среднем давлении (напр., 60—80 *ат*) из него выделяются жидкие компоненты; из ЗР газ отводится по назначению, вода выводится прочь, а углеводородный конденсат переводится в емкость низкого давления (НД) (напр., 6—7 *ат*) для его стабилизации; из НД конденсат отводится по назначению, а газ эжектируется в Р, поступает в ЗР и после отделения от конденсата отводится с основным газовым потоком по назначению. Р оформляется в виде регулируемого редуцирующего и эжекторного устройства различных конструкций; их может быть установлено несколько, с различной схемой включения. Приводятся схемы. М. Павловский

51592 П. Методы и аппараты для выделения жидких углеводородов и воды из потока газа. Паркс (Methods of and means for separating hydrocarbon liquids and water from gas streams. Parks Asbury S.). Пат. США 2768703, 30.10.56

Патентуемая установка состоит из двух соединенных внизу камер, нижние части которых заполнены жидкостью, которая находится на миним. уровне в одной камере и на максим. в другой; максимум регулируется переливными трубками, минимум — спец. регулятором. На линии, соединяющей обе камеры, имеется вентиль. Газ под давлением вводят в камеру с максим. уровнем и открывают кран для перетока во 2-ю камеру; газ при этом вытесняет жидкость, расширяется и охлаждается; углеводороды и вода, содержавшиеся в газе, конденсируются и осаждаются в жидкость. Газ, бывший во 2-й камере над жидкостью, при этом вытесняется. Когда уровень жидкости в 1-й камере достигнет заданного минимума, вентиль закрывают и вводят поток газа во 2-ю камеру, повторяя операцию в обратном порядке. Аппараты снабжены регуляторами, вентилями, запасными емкостями для излишней жидкости, теплообменником на линии между камерами для охлаждения или нагревания жидкости и т. д. Приведены схемы и эскизы. М. Пасманик

51593 П. Метод и аппаратура для конверсии углеводородов. Тейер (Method and apparatus for conversion of hydrocarbons. Thayer Clarence H.) [Sun Oil Co.]. Канад. пат., 511897, 12.04.55

В результате контакта с катализатором поток органич. реактантов (Р) превращается в целевые продукты; катализатор последовательно регенерируется в контакте с другим потоком Р. Аппарат имеет внешний и внутренний неподвижные цилиндрич. кожухи, между которыми помещается кольцеобразная вращающаяся реакционная емкость (РЕ), делящая аппарат на внешнюю и внутреннюю кольцеобразные части. Перегородки во внутреннем и внешнем пространствах делят их вертикально и по кольцу горизонтально на ряд изолированных дугообразных пространств. Внешние дугообразные пространства могут попарно соединяться с внутренними дугообразными пространствами, имеющими отдельные выходы. В РЕ имеется большое кол-во радиально установленных трубчатых элементов, которые несколько изогнуты по направлению вниз и заполнены контактным материалом. РЕ делится как по вертикали, так и горизонтально по окружности на части. Трубчатые элементы имеют вход и выход и при вращении РЕ позволяют соединять попарно внутренние и наружные дугообразные пространства. Пространство между неподвижными кожухами и РЕ уплотняется спец. кольцеобразными элементами сверху и снизу. Часть элемента облегает по всей длине кольца неподвижный кожух и имеет продольный паз. Другая часть также охватывает РЕ и двигается по пазу указанной выше части. Обе части тщательно подогнаны друг к другу, в результате чего осуществляется плотный скользящий контакт. Благодаря уста-

новленным перегородкам поток Р делится на серию отдельных потоков, которые протекают через отдельные трубчатые элементы, а продукты р-ции выводятся наружу. Ю. Коган

51594 П. **Аппарат для каталитического крекинга.** Сварт, Хагеманс, **Отто** (Apparatus for the catalytic cracking of hydrocarbon oils. Swart Karel, Hagemans Karel Lambertus, Otto Pieter) [Shell Development Co.]. Пат. США 2743998, 1.05.56

Реактор (Р) в виде цилиндрич. вертикального сосуда предназначается для псевдоожиженного катализатора (К). Внутри Р имеется вертикальная перегородка (П), не доходящая до верха Р и делящая Р на реакционную зону (РЗ) и отпарную (ОЗ). Вверху Р имеется линия или линии вывода продуктов р-ции и пара из Р, внизу ОЗ — линия или линии для вывода К из Р, внизу РЗ — линия или линии для ввода в Р сырья и К. Ниже уровня слоя К в РЗ расположено несколько трубопроводов (Т), проходящих через П в ОЗ с наклоном к ОЗ; Т сообщаются с находящимися в ОЗ вертикальными подъемными трубопроводами (ПТ), которые сверху оканчиваются выше слоя К в ОЗ, но ниже П и которые могут иметь одинаковые или разные диаметры; вниз ПТ подведены линии для ввода направленного вверх пара, благодаря чему осуществляется транспорт К из РЗ вверх ОЗ с одновременным отпариванием К. Поступление К из РЗ через Т и ПТ в ОЗ регулируется автоматически, в зависимости от уровня слоя К в РЗ, при помощи приспособления, связывающего разность давлений ниже и выше указанного уровня с открытием вентилей на линиях ввода пара в ПТ или вентиля на магистрали к этим линиям. Удаление К из ОЗ регулируется автоматически, в зависимости от уровня слоя К в ОЗ, при помощи приспособления, связывающего разность давлений ниже и выше указанного уровня и открытие вентиля на линии вывода К из ОЗ. А. Равикович

51595 П. **Способ повышения выхода реформированных продуктов в процессе реформинга углеводородов.** Эллиотт (Method of improving the yield of reformate in the process of reforming hydrocarbons. Elliott Kenneth M.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2763598, 18.09.56

Предлагаемый метод реформинга включает следующие стадии: ввод в реактор мелко раздробленного катализатора (К) (напр., таблетированного алюмо-хромового), содержащего избыток в 0,7 вес.% слабо связанного O_2 и H_2O, и нагретого до 38—650° при т-ре реактора 430—580° и давл. 17,5—42 *ат*; прохождение К через реактор вниз в виде компактного слоя (столба) от входного отверстия для К до выходного для К; ввод в реактор парообразной смеси, содержащей углеводородные пары и газообразный теплоноситель при 38—595° и прохождение ее от входного отверстия для паров до выходного противотоком к движущемуся К; удаление К из реактора и регенерация его до получения регенерированного К, содержащего, избыток в 0,7 вес.% слабо связанного O_2 и H_2O, и рециркуляция К в реактор; удаление паров из реактора и выделение из них реформированных углеводородов. Усовершенствование состоит в регулировании т-р и кол-в К и парообразной смеси, вводимой в реактор, с целью (1) обеспечить отношение теплоемкости потока паров к теплоемкости потока К, равное 1,25, когда т-ра на входе К меньше 430°, и, во всяком случае, равное 0,02, когда эта т-ра выше 430°; (2) обеспечить среднюю т-ру (400—1925°) в 20—30 об.% слоя К, соприкасающегося с входным отверстием для К, Т — время пребывания К в минутах; и (3) обеспечить т-ры К в 97—99 об. % слоя К, соприкасающегося с выходным отверстием для К, не более чем на 3° ниже т-ры паров, окружающих этот слой К. Даны схемы процесса. Г. Марголина

51596 П. **Процесс каталитического реформинга углеводородов** (Process for the catalytic reforming of gasoline hydrocarbons) [Universal Oil Products Co.]. Англ. пат. 732189, 22.06.55

Для стабилизации катализатора гидроформинга, содержащего Pt или Pb на Al_2O_3, предлагается добавлять в ходе р-ции галоид или галоидное соединение. Кол-во добавляемого галоида обычно $\leqslant 0,5$ *г/кг* сырья и может контролироваться по сохранению постоянной гидрокрекирующей активности. Катализатор готовят смешением колл. сульфида Pt с пастой Al_2O_3, к которой добавлен HF, HCl или NH_4Cl, с последующим высушиванием и прокалкой. Содержание Pt 0,05—1,5 и галоида < 3 вес.%. При реформинге прямогонного лигроина достаточна добавка 0,1—0,2 *мл/л* сырья *трет*-бутилхлорида. Добавление 0,5 *мл* ведет к отложению С, несмотря на повышение давления H_2. В. Щекин

51597 П. **Гидроформинг в псевдоожиженном слое.** Николаи (Fluil hydroforming process. Nicolai Lloyd A.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2758959, 14.08.56

Усовершенствован процесс гидроформинга углеводородных фракций с пределами кипения моторного топлива, проводимый в контакте с тонкоизмельченными частицами катализатора (К), состоящего из окиси металла VI группы периодич. системы на Al_2O_3-содержащем носителе, в реакторе (Р) с псевдоожиженным слоем К при т-рах 455—510°, давл. 3,5—35 *ат* и весовом отношении К: сырье 0,5—1,5. Усовершенствование включает прохождение углеводородных паров и богатого водородом газа вверх через Р, в котором поддерживаются во всяком случае два плотных псевдоожиженных турбулентных слоя К, верхний при 480—510°, нижний при 470—480°, удаление потока отработанного К из самого высокого плотного слоя в Р, и регенерация его путем выжигания углистых отложений при 555—625° в отдельной зоне регенерации; удаление второго потока К из более низкого слоя в Р; прохождение второго потока или потока К, рециркулирующего в Р, через теплообменную зону; удаление потока горячего свежерегенерированного К из зоны регенерации, прохождение его через теплообменную зону с непрямым теплообменом с рециркулирующим в Р потоком К для обогрева последнего, возвращение в Р нагретого рециркулирующего потока К в самый верхний плотный слой в Р; удаление охлажд. свежерегенерированного К из теплообменной зоны при 510—540° и контактирование его с газом, богатым H_2, для предварительной обработки регенерированного К, и перенос его в самый нижний плотный слой в Р. Дана схема процесса. Г. Марголина

51598 П. **Алкилирование углеводородов.** Шнейдер (Alkylation of hydrocarbons. Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2742512, 17.04.56

Получение диарилалканов, используемых в качестве присадки к смазочным маслам, промежуточных продуктов в произ-ве детергентов и для хим. синтезов. Ароматич. одноядерный углерод, замещенный 0—4 CH_3-группами, напр. бензол, толуол, алкилируют моноалкилбензолом строения C_6H_5CHRR', где R — алкильный или циклоалкильный радикал с 1—20 атомами С, а R′ — H, алкильный или циклоалкильный радикал с 1—20 атомами С в молекуле (этилбензол, кумол, *н*-пропилбензол, *втор*-бутилбензол или *втор*-амилбензол). Р-цию ведут при 50—110° в присутствии *трет*- или *втор*-хлористого или бромистого алкила не менее чем с 4 атомами С в молекуле и $AlCl_3$ или $AlBr_3$ в качестве катализатора. Взаимодействием в указанных условиях смеси бензола и этилбензола с *трет*-хлорбутилом и $AlCl_3$ в жидкой фазе получают 1,1-дифенил-

этан, а взаимодействием смеси бензола и кумола с *трет*-хлорбутилом и $AlCl_3$ — 2,2-дифенилпропан. Для получения этих соединений можно также воздействовать *трет*-бутилом на смесь бензола, этилбензола (соответственно кумола) и $AlCl_3$. Напр., для получения 1,1-дифенилэтана в реактор с мешалкой и регулятором т-ры вносят 75 *г* этилбензола (0,707 моля), 78 *г* бензола (1,0 моля) и 12 *г* $AlCl_3$ (0,09 моля). К непрерывно перемешиваемой смеси в течение 140 мин. добавляют 50 *г* (0,538 моля) *трет*-хлористого бутила, поддерживая т-ру на уровне 55°. Выделяющийся в процессе р-ции изобутан выводят из реактора. Смеси дают отстояться и, отделив органич. слой от слоя катализатора, разгоняют его на компоненты. Получается 18 *г* (0,099 моля) 1,1-дифенилэтана, 24,7 *г* (0,0425 моля) изобутана, 4,3 *г* (0,55 моля) бензола, 16,4 *г* (0,155 моля) этилбензола, 5,1 *г* (0,038 моля) *трет*-бутилбензола и 14,5 *г* вышекипящих в-в. При более высокой т-ре в указанном интервале подавляется образование *трет*-бутилбензола и увеличивается выход 1,1-дифенилэтана. Э. Левина

51599 П. Каталитическое гидрирование средних нефтяных фракций. Трамм (Verfahren zur katalytisch-hydrierenden Behandlung von Mittelöl-Fraktionen. Tramm Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 960919, 28.03.57

Средние нефтяные фракции прямой гонки подвергают в первой ступени каталитич. гидрированию избытком H_2 (гидрообессеривание) при т-ре 300—400° и давл. 300 *кг/см²*, после чего полученные продукты разделяют на газообразные и жидкие. Газообразные продукты, содержащие значительные кол-ва H_2, подают на каталитич. гидрирование (вторая ступень) с сульфидами Mo или W практически при том же давлении. Е. Покровская

51600 П. Процесс и аппаратура для производства горючих газов. Ижель (Procédé et appareils pour la fabrication de gaz combustibles. Hugel Georges) [Gaz de France (Service National)]. Франц. пат. 1118815, 12.06.56

По патентуемому способу произ-во горючего газа, типа бытового, осуществляется в пульсо-реакторе, состоящем из камеры горения (КГ), соединенной с выхлопной трубой; режим процесса пульсирующий; топливо воспламеняется со взрывом. Подлежащее газификации топливо подается в КГ или может вводиться в выхлопную трубу в поток газов, вытекающих из КГ с большой скоростью и при высокой т-ре, или поступать в реакционную камеру, присоединенную к выхлопной трубе и имеющую объем, больший объема КГ. В реакционную камеру может при этом вводиться также пар или газ, поддерживающий горение. Т-ра газа, выходящего из КГ, может поддерживаться на уровне, необходимом для процесса термообработки топлива, так что при этом процессе может осуществляться крекинг или дистилляция жидких продуктов. Процесс может проводиться под давлением. Даны схемы. Н. Богданов

51601 П. Генератор инертного газа. Бансен, Бакстер, Фишер, Вивиан (Inert gas generator. Bunsen William F., Baxter John W., Fischer John C., Vyvyan Wesley W.) [Ryan Aeronautical Co.]. Пат. США 2743163, 24.04.56

Патентуемый генератор инертного газа состоит из множества закрытых полых камер сгорания (КС), имеющих впускное отверстие на одном конце и выпускное — на другом. С впускными отверстиями связан трубопровод, подающий воздух. На впускных и выпускных отверстиях установлены клапаны (К). Продувочное и выхлопное клапанные устройства взаимно связаны с КС и служат для их продувки. В КС предусмотрены также устройства для инжектирования топлива и его воспламенения, действие которых согласовано по времени с действием клапанных устройств. Управление соотношением топлива и воздуха связано с впускным отверстием КС и регулируется в соответствии с подачей воздуха в КС. Цикл работы каждой КС состоит из ступеней: подачи воздуха, промежуточной и высокого давления, когда происходит сгорание и выхлоп. КС снабжены теплообменником и очистителем для газов. Приводятся варианты устройства генератора и схемы. М. Павловский

51602 П. Переработка углеводородов. Крейчи (Conversion of hydrocarbons. Krejci Joseph C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2750434, 12.06.56

Предложен процесс переработки, в котором углеводородное сырье (С) (напр., газообразное парафинистое сырье) входит в камеру предварительного сжигания (ПС) по ее оси, а горючая смесь (ГС), содержащая топливо и окислитель (напр., дымовые газы и O_2), входит тангенциально. В ГС может присутствовать пар. Может применяться ГС с недостатком O_2 или, напр., с 50—140% O_2 от теоретически необходимого кол-ва. При сжигании ГС образуются газообразные продукты сгорания (ГПС), которые контактируют с С. С, первоначально окруженное винтообразно движущимся кольцевым слоем ГПС, входит в реакционную зону (РЗ), где реагирует благодаря теплу, полученному от ГПС. В результате этого образуются преимущественно, ненасыщ. углеводороды. Время р-ции (ВР) (или время контакта в РЗ) не должно значительно превышать время, определяемое ур-нием: $\lg(1/t) = 4{,}84 - 12\,650\ (9T/5 + 491{,}76)$, где t — ВР в сек., T — т-ра р-ции в °С. Нижний предел ВР определяется ур-нием: $\lg(1/t) = 10{,}48 - 17\,600\ (9T/5 + 491{,}76)$. Процесс проводится при т-ре 960—2180° или 704—1926° или 927—1260°. Олефины и C_2H_2 (I) извлекаются из выходящего потока. Приводится график, устанавливающий пределы т-р и продолжительности р-ции. Перед входом в зону ПС сырье может быть частично прокрекировано или к нему может быть добавлено небольшое кол-во O_2. Зона ПС может иметь цилиндрич. форму, причем ее диаметр больше длины. РЗ примыкает к зоне ПС, обе зоны расположены на одной оси; РЗ имеет меньший диаметр и большую длину, чем зона ПС. При произ-ве из С I поддерживают т-ру пиролиза 927—1927°. Приводятся ур-ния, дающие значения верхнего и нижнего предела времени пребывания различного С в РЗ при произ-ве, для C_2H_6 (II), C_3H_8 (III) или углеводорода с $\geqslant 4$ атомами С в молекуле (или лигроина). При произ-ве из С олефинов поддерживают т-ру пиролиза 704—1038°, применяется ГС с недостатком O_2 (напр., 70—90% O_2 от теоретически необходимого кол-ва). Пример. Пиролизу подвергался III. Смесь воздуха и природного газа (ПГ) подавалась тангенциально через две горелки. Условия пиролиза: подача III 1320 *л/час*, т-ра III 371°, тангенциальная подача (ТП) воздуха 2830 *м³/час*, объемное соотношение В : ПГ = 14, т-ра реактора 1145°. Выходы продуктов в вес.% на III: H_2 5,6, CH_4 22,87, I 21,6, C_2H_4 27,2, C_3H_6 0,0, C_6H_6 3,72. Приводятся 2 схемы аппаратов и их описание. М. Павловский

51603 П. Переработка тяжелых углеводородсодержащих остатков. Адамс, Кимберлин (Upgrading of heavy hydrocarbonaceous residues. Adams Clark E., Kimberlin Charles N., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2763600. 18.09.56

Предлагается процесс коксования, крекирования и превращения тяжелых остаточных углеводородных масел в более низкокипящие продукты пропусканием их через относительно плотный псевдоожиженный слой каталитически инертных, предварительно нагретых частиц. При этом образуются кокс и пары угле-

водородов. Т-ра реакционной зоны (З) 454—593°. Пары немедленно вступают в контакт с мелко раздробленными диспергированными частицами катализатора (К) крекирования (т-ра 427—565°), образуя суспензию, которая непрерывно находится в контакте с инертными частицами или К, во избежание разложения и образования осадков кокса. Затем суспензия движется по узкому желобу достаточной длины со скоростью, препятствующей ее оседанию в течение 2—10 сек., причем происходит крекирование углеводородов. Увлеченные мелкие частицы отделяются и немедленно добавляются другие, нагретые до т-ры порядка 427—565° в достаточных кол-вах, чтобы помешать конденсации паров и образованию наслоений при выходе из зоны сепарации. К отделяется от суспензии и проходит через псевдоожиженный слой З регенерации, куда подается окисляющий газ для подогрева и регенерации К. Возвращающийся К отдает тепло в З крекинга, кроме того происходит косвенное нагревание слоя инертных твердых частиц в З коксования благодаря циркуляции твердых частиц в теплообменнике между З коксования и регенерации. В качестве инертных частиц можно применять кокс. Выход получаемых продуктов может быть различен. Так, при обработке вакуум-остатков было получено (вес.%) 4—12 (от взятого кол-ва) кокса, который был целиком сожжен для регенерации К; 8—22 газа (в том числе 4—12 пропилена); (в объемн. %) 36—52 бензина, кипящего до 229° с октановым числом 90—96; 8—18 масла, кипящего в пределах 229—343°; 15—25 кубовых остатков, кипящих выше 343°. Материал можно вновь подвергнуть обработке. М. Пасманик

51604 П. **Смолы из полученных в результате крекинга с паром фракций, содержащих углеводороды C_6.** Хамнер, Джонс (Resins from steamcracked C_6 distillate fractions. Hamner Glen P., Jones Thomas G.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2750359, 12.06.56

Для получения смол берут фракцию C_5, кипящую в интервале 10—49° следующего состава (вес.%): изопрен 15—20, циклопентадиен 10—12,5, пиперилен 10—15, прочие диолефины 5, третичные олефины 15—20, нормальные олефины 20—25, парафины 2,5, подвергают ее термич. обработке при 38—104°, отделяют димеризованный циклопентадиен и получают фракцию состава (вес.%): изопрен 15, пиперилен 15, прочие ациклич. диолефины 4—5, нормальные C_5 олефины 20—30, третичные олефины 30 и парафины 5. Добавляют 5—15 вес.% метилциклопентадиена и полимеризуют в присутствии BF_3 при хорошем перемешивании, поддерживая т-ру от —18 до +26°. Катализатор можно добавлять непрерывно или периодически. После окончания р-ции массу промывают водой, каустиком, разб. (5%-ной) H_2SO_4 или изопропиловым спиртом и затем водой. Выход и качество смолы зависит от степени ее отделения от не вступивших в р-цию компонентов. При достаточной очистке смола не содержит нерастворимого геля и может быть применена для произ-ва красок, лаков, чернил. Для улучшения выхода полимеризация должна производиться немедленно по добавлении мономера циклич. диолефина. М. Пасманик

51605 П. **Добавление диолефинов к углеводородам для получения смол.** Мур (Diolefin addition to hydrocarbon resin feeds. Moore Charles B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2750360, 12.06.56

Патентуется улучшенный процесс произ-ва углеводородных нефтяных смол. Фракцию крекинг-дистиллята, кипящую в интервале 38—149°, состава (вес.%) 51—62 олефинов, 10—15 диолефинов, 3—4 парафинов и 25—30 ароматич. углеводородов полимеризуют с 5—20 метилциклопентадиена. Т-ра в реакторе поддерживается на уровне —40 — +10°. Катализатором полимеризации служит BF_3. Его добавляют в виде газа в кол-ве 0,1—1 вес.% от жидкой загрузки и перемешивают. Р-ция длится 10—30 мин. Затем массу перепускают в другой реактор, BF_3 удаляют водой при т-ре 10—65° и давл. 0—14 *кг/см²*, а смола, растворенная в непрореагировавших углеводородах, поступает для фракционирования в колонну с 40 тарелками. Углеводороды выходят через верх колонны и конденсируются, часть возвращается в виде флегмы, часть отводится сбоку. Часть смолы возвращают на дно колонны через подогреватель для поддержания теплового баланса. М. Пасманик

51606 П. **Автоматический контроль на установках по производству газов из нефтяного сырья.** Кумб (Automatic control for gas making machines. Coombe Raymond B.). Пат. США 2730437, 10.01.56

Способ автоматич. регулирования т-ры в камере с насадкой при произ-ве газа из дизельного или других масел отличается тем, что в период рабочего цикла регулируется скорость поступления масла в камеру. Подводящий маслопровод снабжен регулятором, связанным с установленной в камере термопарой, благодаря чему поступление масла изменяется в зависимости от т-ры процесса пиролиза. Приведены схемы. А. Зоннтаг

51607 П. **Карбюрационный аппарат** (Appareil de gazéification) [Utilco]. Франц. пат. 1111802, 5.03.56

Аппарат для карбюрации жидкого топлива состоит из резервуара, чаши, укрепленной у верхней стенки резервуара, с отверстием в центре, металлич. диска, укрепленного на определенном расстоянии от дна чаши и параллельно ему, и 2-х полос из ткани, образующих фитиль, нижней частью примыкающий к поверхностям чаши и диска. Пространство между чашей и диском заполнено уплотненным фетром. Вентилятор, расположенный над резервуаром и приводимый во вращение мотором, нагнетает воздух по перфорированной трубе, проходящей через отверстие чаши, в нижнюю часть резервуара; обогатившись здесь парами жидкости, воздух направляется в газопровод. Заполнение резервуара жидкостью производится через отверстие вверху его; жидкость при этом заполняет сначала чашу, из которой через отверстия стекает и смачивает фетровую набивку, а затем сливается в низ резервуара. Даны схемы. К. Зарембо

51608 П. **Методы гидроочистки и гидрокрекинга под давлением углеводородных фракций с пределами кипения тяжелых бензинов, средних и тяжелых масел.** Росманит, Зандер, Зандер (Verfahren zur raffinierenden und spaltenden Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffölen im Siedebereich der Schwerbenzine, Mittel- und Schweröle. Rossmanith Gottfried, Sander Helfried, Sander Werner). Пат. ГДР 13369, 22.06.57

Гидроочистка и гидрокрекинг под давлением углеводородных фракций с пределами кипения тяжелых бензин в, средних и тяжелых масел проводится при 350—420°, под давл. 200—300 *ати* при парц. давлении водорода 50—98% в паровой фазе, над неподвижным катализатором, при проходе 0,3—2 *кг/л* в 1 час и отношении продукт : газ от 1 : 1 до 1 : 4. Катализатор состоит из чистого глинозема, обработанного галоидоводородной к-той и содержащего 3—30% кремневой к-ты в активной форме; в глинозем вводится металл V, VI или VIII группы периодической системы элементов в виде окисла или сульфида в относительно малых кол-вах, напр. 2—12% окиси или сульфида молибдена. Катализатор может дополнительно содер-

жать до 20% свободного от щелочи фторида металла. Г. Марголина

51609 П. Насыщение углеводородной фракции водородом с последующим гидрообессериванием. Хензель (Saturating of a hydrocarbon fraction with hydrogen and then hydrodesulfurizing said fraction. Haensel Vladimir) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 770578, 13.11.56

Предложен способ очистки непредельных S-содержащих углеводородных дистиллятов. Гидрируют непредельные соединения в присутствии катализатора, содержащего (вес.%) 0,01—0,1 Pt (Pd), 0,5—8,0 галоида (Cl или F) и Al_2O_3, при давл. 6,8—68 *атм* и т-ре 93—232°, после гидрирования обессеривают над катализатором, содержащим сульфиды и окислы металлов VI группы и группы Fe, предпочтительно Co и Mo, предпочтительно на носителе, под давл. 6,8—68 *атм* и т-ре 204—398°. В качестве носителей для обоих катализаторов можно применять SiO_2, MgO, активированный уголь и др. Е. Покровская

51610 П. Процесс производства высококачественного моторного топлива и печных топлив. Линн, Смит, Грин (Integrated process for the production of high quality motor fuels and heating oils. Linn Karl W., Smith William M., Greene Robert L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2763358, 18.09.56

Предлагается процесс произ-ва высококачеств. нефтепродуктов путем гидроочистки (ГО) легкого лигроина в зоне ГО в достаточно мягких условиях (т-ра порядка 204—371°, предпочтительно 260—343°, давл. 3,5—17,5 *кг/см²*, скорость подачи жидкости 1—16, предпочтительно 4—12 объемов на 1 объем катализатора в час. Содержание H_2 в газе 50—100%. Катализатор окись молибдена на носителе Al_2O_3, 5—13 вес.%). После очистки отделяют газообразную фазу, содержащую H_2, от жидких углеводородов, возвращают по крайней мере часть газообразных компонентов в исходную зону ГО; во 2-й зоне при тех же условиях обрабатывают тяжелые погоны лигроина, выводят очищ. продукт и разделяют газообразную и жидкую фазы. По крайней мере часть газообразных компонентов возвращают в обе зоны ГО. Жидкие углеводороды после 2-й зоны ГО поступают в аппарат для каталитич. дегидрирования нефтепродуктов, откуда H_2 поступает в 3-ю зону ГО, с продуктами р-ции которой поступают аналогичным образом. Легкая фракция перерабатываемого лигроина кипит в интервале т-р 38—135°, а тяжелая 121—190°. Расход H_2 составляет 0,71—1,07 *нм³* на 100 *л* загрузки. Содержание S снижается на 35% (20%). М. Пасманик

51611 П. Отгонка углеводородов из экстракта в присутствии воды. Скиннер (Distillation of hydrocarbons from solvent extract in the presence of water. Skinner Davis A.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2765356, 2.10.56

Предложен метод выделения моноциклич. ароматич. углеводородов (АУ), содержащих 6—10 атомов C (или смеси таких углеводородов), из лиофильного р-ра АУ в р-рителе (Р) общего вида $NCCH_2CH_2 - X - CH_2CH_2$-CN, где X — это O или S, напр. β,β′-тиодипропионитриле или β,β′-оксидипропионитриле. Этот р-р представляет экстракт, полученный при обработке смеси ароматич. и неароматич. углеводородов, кипящих в одном и том же интервале, указанными Р. Р-р подвергают азеотропной перегонке (АП) при приблизительно атмосферном давлении в присутствии 0,1—1,0 объема воды на объем экстракта и при т-ре сосуда ниже 110°; отделяют азеотропный погон воды и АУ. АП продолжают при постоянных условиях, пока не будут отогнаны все АУ. Погон конденсируется, и из него выделяются АУ. Остаток от АП (содержащий Р и воду) частично дегидратируют, охлаждая до т-ры ниже 50° и отделяя образующуюся водную фазу. Содержание воды в фазе Р менее 10 об.%. Частично обезвоженный Р возвращается в ступень экстракции. Пример: смесь углеводородов, кипящая в интервале 93—121°, содержащая 50 вес. ч. толуола (I) и 50 вес. ч. неароматич. углеводородов, подается в фракционирующую колонну (К) (точка ввода внизу К). К работает при атмосферном давлении и т-ре верха 122°. Используемый в качестве Р метилмеркаптопропионитрил (II) подается в К (точка ввода вверху К) при соотношении 15 вес. ч. II на 1 вес. ч. углеводородной смеси, входящей в К. При этих условиях неароматич. углеводороды перегоняются и образуют верхнюю фракцию, а смесь I и II, практически полностью отделенная от них, образует нижнюю фракцию, которая смешивается с половинным кол-вом воды по объему и поступает в подогреваемый перегонный куб (ПК), где доводится до кипения при начальной т-ре ПК ~90°. Азеотропная смесь I и воды выходит сверху и конденсируется, образуя две фазы, разделяемые декантацией. Получается почти чистый I и водяной слой, насыщенный I. Этот слой рециркулирует с другой порцией смеси Р и I. II выводится снизу куба и возвращается непосредственно в экстракционную К. М. Павловский

51612 П. Аппарат для регенерации отработанных масел и смазок. (Appareil régénérateur des huiles usagées et des graisses) [Compagnie française de régénération des huiles]. Франц. пат. 1108013, 9.01.56

Аппарат для регенерации масел, рекомендуемый для гаражей, состоит из двух конусообразных камер, сообщающихся через кран. В верхнюю камеру (ВК) загружается отработанное масло (М) и в-во для его очистки, адсорбирующее загрязняющие примеси. Очистка производится при подогреве и перемешивании, после чего вся смесь спускается в нижнюю камеру (НК) на фильтрацию. ВК имеет электрообогрев, т-ра нагрева масла регулируется терморегулятором, бульба которого находится в ВК. Для перемешивания очищаемого М в ВК подведена линия сжатого воздуха. ВК закрывается сверху крышкой-колпаком без изоляции ступенчатого профиля, для предотвращения пенообразования при нагреве и перемешивании. К крышке присоединена труба для удаления паров М. Для фильтрации М под давлением в НК подведена линия сжатого воздуха. НК закрыта снизу откидной рамкой, на которой лежит фильтр. Рамка имеет отверстие для удаления регенерированного М. На поверхности рамки сделаны каналы для стока фильтруемого М, не позволяющие фильтровальной бумаге прижиматься ко всей поверхности рамки. А. Равикович

51613 П. Смолы из экстрактов, получаемых при сольвентной обработке нефтяных фракций. Бейнс, Нелсон, Уис (Petroleum resins from solvent extracted fractions. Banes Fred W., Nelson Joseph F., Wiese Herbert K.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2758988, 14.08.56

Улучшенные нефтяные смолы получают каталитич. полимеризацией с $AlCl_3$ при т-ре от —20 до +95° экстракта, получаемого при сольвентной обработке ди-, три-, тетра-, пентаэтиленгликолем или β,β′-оксидипропионитрилом нефтяного крекинг-дистиллята, кипящего в пределах 35—280° (115—260°) и содержащего < 20 вес.% фракции, кипящей $< 130°$. Этот экстракт имеет бромное число (*сг/г*) 40—60, уд. дисперсию 200—210. Г. Марголина

51614 П. Дезодоризация сольвент-нафты. Фултон (Odorless solvent naphtha. Fulton William C.) [The American Oil Co.]. Пат. США 2764621, 25.09.56

Предлагается способ дезодоризации растворителей, напр., сольвент-нафты, пригодной для применения

в лакокрасочной пром-сти. Фракцию, кипящую в интервале т-р 177—218°, содержащую ≤0,02 вес.% S и представляющую собой алкилат, состоящий в основном из смеси парафиновых углеводородов, полученных при каталитич. алкилировании бутенов изобутаном в присутствии HF или H_2SO_4, и загрязненную в-вами, сообщающими запах, перколируют через силикагель (I) при скорости 1,37—5,11 *т* на 1 *т* I в час, но ≤6,85—8,22 *т* на 1 *т* I до его регенерации; получают продукт, лишенный запаха. Для регенерации I его промывают смесью изопропилового спирта (II) и бензола (III) в соотношении от 20 : 80 до 80 : 20; смесь отделяют и перегоняют для освобождения от пахучих примесей. При этом перегоняется азеотропная смесь, которую снова применяют для промывки очередной порции I. Смесь, применяемую для промывки, отделяют от I, пропуская ток сухого воздуха при 77—163°. Вместо II и III можно применить II и толуол или метанол и III (50 : 50). При опытной проверке фракцию, удовлетворяющую указанным условиям, пропускали через I со скоростью 2,74 *т/т* в час при 27—32°. До получения 5,11 *т* сольвент-нафты на 1 *т* I продукт не имел запаха. Для регенерации пропускали смесь II и III (50 : 50). Общий пропущенный объем был равен объему I. Затем с помощью кожуха, наполненного жидкостью, кипящей при постоянной т-ре, колонну нагревали до 163° и в течение 1,5 часа пропускали сухой воздух со скоростью 566,3 $м^3$ на *т* I в час. Гель охлаждали и повторяли цикл очистки I. При 4-кратном повторении циклов ухудшения не замечалось.

М. Пасманик

51615 П. **Парафиновая композиция, содержащая микрокристаллический парафин. Шерер** (Microcrystalline wax compositions. Schaerer August A.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2780556, 05.02.57

Предлагается парафиновая композиция с улучшенными качествами для пропитки. Она состоит в основном из микрокристаллич. парафина и 2—8,5 (3—7) вес.% полициклич. полностью или практически полностью насыщ. углеводородов, содержащих ≤1 двойной связи в молекуле и имеющих в среднем 3—4 конденсированных углеводородных кольца. Эти углеводороды могут быть преимущественно с гидрированными хризеновыми ядрами, с холестановыми ядрами, либо представлять собой холестан или пергидрохризены.

М. Пасманик

51616 П. **Способ превращения твердого парафина, полученного при каталитическом гидрировании окиси углерода, в парафин с температурой плавления 40—80°. Коллинг, Любен, Шмиц** (Verfahren zur Umwandlung von durch katalytische Kohlenoxydhydrierung gewonnenem Hartparaffin in Paraffine mit zwischen 40 und 80° liegenden Schmelzpunkten. Killing Helmut, Lüben Robert, Schmitz Aloys) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 934787, 3.11.55

Твердый парафин (ТП), получаемый каталитич. гидрированием окиси углерода, превращается в парафин с т. пл. 40—80° обработкой при атмосферном или небольшом избыточном давлении в трубчатой печи при т-ре 420—450° и времени р-ции 6—15 мин. Образующиеся бензиновые и газойлевые фракции отгоняются на атмосферной колонне до т-ры 340°, а остаток фракционируется на второй колонне при остаточном давл. 1—3 *мм* рт. ст. за счет использования содержащегося в нем тепла с отбором фракции 340—550°. Остаток с т. кип. > 550° возвращается в процесс, проходя через трубчатую печь или в смеси с исходным ТП или отдельным потоком, в последнем случае продукты расщепления остатка смешиваются с продуктами, получаемыми из исходного ТП. Фракция с т. кип. 340—550° после предварительного гидрирования перерабатывается дистилляцией и обезмасливанием или разделяется селективной экстракцией. Пример. Смесь 35 вес.% парафина синтеза из CO и H_2 с т. кип. > 460° и мол. в. 630 и 65 вес.% циркулирующего остатка дистилляции с т. кип. > 550° пропускается под обычным давлением через трубчатую печь при длительности нагрева 8 мин. Полученные газообразные и жидкие продукты отгоняются на первой колонне до т-ры 340°; от остатка на вакуумной колонне при давл. 1 *мм* рт. ст. отгоняется фракция 340—550° (т-ра верха колонны 275°, низа 375°). Остаток > 550° смешивается с ТП и возвращается в процесс. Фракция 340—550° получается с выходом 84,7 вес.%, считая на исходный ТП. На второй вакуумной колонне (остаточное давл. 3 *мм* рт. ст.) фракция 340—550° разгоняется повторно с отбором головной фракции 340—460° и остатка 460—550°. Полученные продукты раздельно гидрируются (Ni-катализатор, парц. давл. H_2, 50 *ати*, т-ра 250°), после чего из них выделяют парафин растворением в тройном по весу кол-ве смеси бензол — изопропанол (с соотношением компонентов 35 : 65) с последующим охлаждением. Баланс переработки ТП, вес.%: 59% парафина с т. пл. 73,5°; 9,7% плиточного парафина с т. пл. 57,5°; 3,9% мягкого парафина с т. пл. 44°; 12,1% экстракционного масла с т. заст. 26°; 10,7% фракции 160—340°; 3,6% фракции 30—160° и 1% газа.

В. Щекин

51617 П. **Способ использования природного газа. Моррисон** (Method for using natural gas. Morrison Willard L.) [Constock Liquid Methane Corp.]. Пат. США 2753700, 10.07.56

Предложен способ использования избыточного давления и т-ры природного газа, поступающего из скважин, для получения энергии и холода. Газ из скважин проходит первичный двигатель (турбину), где за счет расширения производит работу и вырабатывает энергию. Из двигателя газ проходит в расширительную зону (РЗ) (напр., расширительные змеевики), где происходит дальнейшее снижение его давления и т-ры. Змеевики РЗ представляют собой одновременно теплообменную поверхность, через которую тепло из циркулирующего в замкнутом цикле эвтектич. р-ра (напр., р-ра NaCl) передается расширяющемуся газу. Энергия, вырабатываемая первичным двигателем, может использоваться для привода насоса для циркуляции эвтектич. р-ра через РЗ и холодильную зону, а холод р-ра может использоваться для получения льда в холодильной зоне. Из РЗ природный газ, со сниженным таким образом давлением, направляется потребителям.

В. Кельцев

51618 П. **Конверсия метана или других углеводородов в газ, богатый окисью углерода и водородом. Яги Сакаэ, Саваки Юкио** (Сумитомо кагаку когё кабусики кайся). Японск. пат. 4316, 24.06.55

Предложено к CH_4 или содержащему CH_4 газу добавлять воздух или O_2 и в случае необходимости водяной пар и полученную смесь пропускать через печь с циркулирующим Cr- или Cr — Mg-катализатором. Процесс протекает автотермично при 1000—1200°. При подаче на конверсию в час 3000 $м^3$ природного газа, содержащего 92% CH_4, 903 $м^3$ воздуха; 1,62 $м^3$ O_2 и 492 *кг* пара получается газ состава (в %): H_2 56,5; CO 27,5; O_2 0,1; CH_4 0,7; N_2 10,9; CO_2 4,9. Процесс осуществляется при 1050° в печи с внутренним диам. 2,5 *м* и высотой 8 *м* над Cr — Mg-катализатором с измельчением 20—100 меш. Из генераторного газа состава в %: CO_2 14,3; CO 32,4; H_2 27,5; CH_4 3,4; N_2 22,9; H_2S 0,1 пропусканием его непосредственно из генератора с т-рой 1070° без очистки через колонну с катализатором (состав катализатора в %: Cr_2O_3 32,8, MgO 32,7, Al_2O_3 12,7; SiO_2 6,9; Fe_2O_3 14,4; CaO 0,6; измельчение 40—60 меш) после добавления на 100

объемов газа 6,5 объемов воздуха с помощью данного процесса получается газ состава (в %): CO_2 7,9; CO 40,6; H_2 28,8; CH_4 0,7; N_2 21,9; H_2S 0,1. Ю. Ермаков

51619 П. Производство ацетилена. Пихлер, Червенак (Production of acetylene. Pichler Helmut R., Chervenak Michael C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2765359, 2.10.56

Предложен способ произ-ва C_2H_2 р-цией углеводородов с O_2 при т-ре > 1370° в реакционной зоне (РЗ) с быстрым охлаждением продуктов р-ции после пребывания их в РЗ в течение 0,001—0,1 сек. Смесь углеводородов и O_2 входит в РЗ со скоростью 3—10 *м/сек* через пористую перегородку, имеющую проницаемость по воздуху ⩾ 24 *м³/м² мин*. Т-ра р-ции в РЗ поддерживается внешним охлаждением стенок не более чем на 365° ниже т-ры р-ции. Углеводороды и O_2 могут быть предварительно нагреты перед смешением до т-ры > 540°, и т-ра стенок РЗ поддерживаться несколько выше 540°. Пример. Предварительно нагретые отдельно до т-ры 590° природный газ и O_2 в кол-ве соответственно 57 и 34 *м³/час* смешивают в эмалированном смесительном сопле и смесь проходит через пористую алундовую перегородку толщиной 25 *мм*, имеющую проницаемость в 36 *м³/м² мин*, в РЗ диам. 125 и длиной 100 *мм*. Сопротивление перегородки составляет ~ 100 *мм* рт. ст., давление в РЗ близко к атмосферному, т-ра ~ 1540°. Цилиндрич. стенки РЗ состоят из плавленого Al_2O_3 толщиной 9,5 *мм*, окруженного металлич. водяной рубашкой, через которую циркулирует вода, имеющая т-ру на входе 15° и на выходе 66°, при этом внутренние стенки РЗ имеют т-ру ~ 540°. Продукты р-ции охлаждаются впрыскиванием воды до т-ры 80° и имеют состав (в об.%): H_2 55,8; CO 25,5; C_2H_2 8,5; CH_4 5,1; CO_2 3,3; прочие 1,8. В опытах продолжительностью > 120 час. проскока пламени и отложения углерода на пористой перегородке и стенках РЗ не наблюдалось. Приведена схема реактора. См. также 1958, 33926. В. Кельцев

51620 П. Процесс производства азото-водородной смеси и ацетилена. Селлерс, Рис (Process for the production of a hydrogen-nitrogen mixture and acetylene. Sellers Frederick B., Rees Harry V.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2764554, 2764555, 25.09.56

По патенту 2764554 процесс включает следующие этапы. Сжижением и ректификацией воздуха получают фракцию O_2, содержащую Ar, и фракцию N_2, свободную от O_2 и Ar. В зоне генерирования C_2H_2 газообразный углеводород реагирует с фракцией O_2; время р-ции 0,001—0,1 сек. при т-ре 1370—1930° с расходом 0,45—0,65 молей O_2 на атом С в углеводороде. Получаемый газ содержит большие кол-ва C_2H_2, а также CO, H_2, Ar и CH_4; C_2H_2 из него выделяют абсорбцией р-рителем. Затем р-цией с водяным паром переводят CO этого газа в CO_2 при одновременном получении H_2; пар и CO_2 далее удаляют и охлаждают остаточный газ до сжижения Ar. Из охлажд. фракции CO, не вступившей в р-цию, CH_4 и Ar удаляют путем контактирования с фракцией N_2 в жидкой фазе с одновременным испарением части N_2 для получения газообразной смеси, содержащей не более 1 объема N_2 на 3 объема H_2, которую отделяют от остальных компонентов. При генерировании C_2H_2 предварительный подогрев может производиться горячим синтез-газом, получаемым дополнительно по р-ции углеводородов с фракцией O_2 в зоне генерирования без насадки в течение 1,5 сек. при 1200—1760°, давлении до 70 *кг/см²*, с расходом 0,55—0,75 молей O_2 на атом С; после использования тепла этот газ, содержащий дополнительные кол-ва H_2 и CO, смешивают с газом, остающимся после извлечения C_2H_2. В зону генерирования синтез-газа в качестве O_2-содержащего газа можно подавать также воздух. Пример. Природный газ имел состав (мол.%): CH_4 93,1; C_2H_6 4,2; C_3H_8 1,5; C_4+ 0,4; CO_2 0,6; N_2 0,2. 680 *м³/час* этого газа смешивали с 410 *м³/час* 97%-ного O_2, причем оба газа предварительно были нагреты до 700°; т-ра в зоне р-ции 1540°, давл. 0,35 *кг/см²*. Продукты р-ции быстро охлаждали водой до 80° и получали 1210 *м³/час* сухого газа состава (мол.% на сухой газ): H_2 56,2; CO 24,7; C_2H_2 9,5; высшие ацетилены 0,4; CH_4 и высшие 5,0; CO_2 2,9; O_2, N_2 и Ar 1,3. После абсорбции диметилформамидом остаточный газ имел состав: H_2 62,7; CO 27,6; CO_2 3,1; CH_4 5,5; N_2 и Ar 1,1. Этот газ нагревали до 400° и пропускали в конвертор с достаточным кол-вом водяного пара для превращения CO в CO_2; после охлаждения и промывки от CO_2 моноэтаноламином и р-ром NaOH, получали 1153 *м³/час* газа состава: H_2 91,7; CH_4 5,7; CO 1,4; N_2 и Ar 1,2. Далее газ охлаждали жидким 97%-ным N_2 и получали смесь, в основном содержащую H_2 и N_2. Добавлением газообразного 99,7%-ного N_2 получали 1342,4 *м³/час* газа состава (мол.%): H_2 75; N_2 25 для синтеза NH_3. Приведена схема.

По патенту 2764555, в отличие от пат. США 2764554, после выделения C_2H_2 остаточный газ в смеси с фракцией O_2 частично сжигают в зоне генерирования газа для синтеза без насадки в течение 1—5 сек. при т-ре 1200—1760°, давлении до 70 *кг/см²*, при соотношении 0,55—0,75 молей O_2 на атом С углеводорода; O_2-содержащим газом может быть также воздух. Далее проводят конверсию CO и последующие этапы обработки аналогично предыдущему патенту. М. Пасманик

51621 П. Селективный растворитель для ацетилена. Нелсон (Selective solvent for acetylene. Nelson William T.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2779458, 29.01.57

Для выделения C_2H_2 (I) из смеси с более насыщ. углеводородами применяют селективный р-ритель — этилендиамин (II). Газы нефтепереработки встречаются с II в противотоке при т-ре ⩽ 116° и *атм.* давлении, после чего р-р I в этилендиамине отделяется. В дальнейшем I можно выделить нагреванием и вернуть II в цикл или хранить I в виде р-ра в II. Метод позволяет освободить газы от малейших примесей I. М. Пасманик

51622 П. Растворитель для ацетилена (Liquid acetylene) [Knapsack-Griesheim A.-G. für Stickstoffdünger und Autogentechnik]. Англ. пат. 729748, 11.05.55

Предложенный р-ритель для C_2H_2 содержит ⩾ 22 вес.% в-ва с т-рой затвердевания ниже −94°, напр., альдегида C_2—C_4; спирта C_1—C_4; сложного эфира C_2—C_6 и т. д. Низкая т-ра поддерживается в сосуде с теплоизоляцией или с приспособлением для охлаждения. Примеры р-рителей: спирты C_1—C_3, этилацетат, метилформиат, CH_2Cl_2 и др., а также смеси их. В. Щекин

51623 П. Сажевые концентраты. Бонди (Carbon black concentrates. Bondi Arnold A.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2754267, 10.07.56

Предложен способ получения конц. суспензии сажевых частиц в минер. масле (М), которая может использоваться в качестве добавки к жидкому топливу для создания пламени с высокой лучеиспускающей способностью, требуемого в некоторых промышленных печах. М, выкипающее в пределах смазочного масла и мазута, должно содержать ⩽ 5% полярных в-в, реагирующих с водн. р-ром $HgCl_2$. Сажевые частицы со средним размером < 1 μ и уд. поверхностью > 10 *м²/г* суспендируют в М в кол-ве 10—40% по весу после покрытия ⩾ 10% их поверхности мономолекулярным слоем растворимого в М гидролизированного полимера (П) с мол. весом в пределах 4000—15 000. П получают совместной полимеризацией α-олефинового углеводорода

с прямой цепью, с 12—30 атомами С, с виниловым эфиром жирной к-ты, такой, как муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная или бензойная, при соотношении 0,5—5 (1—3) молей эфира на 1 моль α-олефина. Для приготовления суспензии ацетиленовой сажи в смазочном масле П с мол. в. 9000 получается в результате полимеризации α-гексадецена с винилацетатом с соотношением 2,5 моля последнего на 1 моль гексадецена. Пример. Полимеризацией *н*-октадецена-1 и винилового спирта в соотношении 3 моля спирта на 1 моль *н*-октадецена при 125° в течение 10 мин. получают П с мол. в. 15 000, который растворяют в смазочном моле в кол-ве 2 вес. ч. П на 78 ч. М; вязкость М при 30° 240, при 100° 10 *сст*. В М с растворенным в нем П суспендируют 20 вес. ч. ацетиленовой сажи, имеющей средний размер частиц в 20 *м*μ, обработкой смеси в шаровой мельнице в течение 2 час. при 75°. Использование так приготовленной суспензии вместе с мазутом в соотношении 4 : 5 привело к сокращению времени плавки металла на 25%. В. Кельцев

51624 П. **Производство водорода и углерода. Облад, Милликен, Бодекер** (Production of hydrogen and carbon. Oblad Alex G., Milliken Thomas H., Jr, Boedeker Edward R.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2760847, 28.08.56

Предлагается метод произ-ва H_2 и С из газообразных углеводородов (У), по которому У разлагаются при 650—1090° контактированием с распыленным потоком расплавленного металла (РМ); РМ (один из группы Sn, Sb, Pb, Zn, Mg, Al) имеет т-ру плавления от 230 до 660°; к нему добавляется 1—10 вес.% металлич. катализатора дегидрогенизации, содержащего по крайней мере один из металлов: Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Pt. Поток У и РМ вводится снизу вверх в реакционную зону, откуда поступает в 1-ю зону разделения (ЗР), где РМ отделяется от потока; из 1-й ЗР поток поступает во 2-ю ЗР, где отделяются частицы С. Газообразные продукты р-ции, содержащие H_2, выводятся из 2-й ЗР. Приведена схема. М. Павловский

51625 П. **Процесс удаления серы из сжиженных углеводородов с числом углеродных атомов менее шести. Сейфрид** (Process for removing sulfur from a liquefiable hydrocarbon of less than six carbon atoms. Seyfried Wilson D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2765914, 9.10.56

Растворенная элементарная S (в конц-иях ~ 0,0001%) из сжиженных газов, в частности из нефтяных газов, не содержащих ароматич. углеводородов и имеющих < 6 атомов С в молекуле, удаляется путем адсорбции активированным углем. Периодич. регенерация угля производится ароматич. углеводородами, парафиновым или сжиженным газом, с получением чистой S. Приведена схема. В. Зрелов

51626 П. **Получение сажи окислением природного газа или ацетилена с помощью хлора. Кодама.** Японск. пат. 4521, 30.06.55

При получении сажи из углеводородов окислением их с помощью Cl_2 (в случае CH_4 по р-ции: $CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$), для отделения сажи от HCl и для очистки сажи применяли до сего времени воду; сажа при этом уплотняется, зерна ее конгломерируются. Предложено для очистки сажи от адсорбированных HCl (газ) и Cl_2 применять сухой воздух. Сырьевой газ смешивается с Cl_2; окисление проводится в камере из огнеупорного материала, внутренняя поверхность которой облицована графитовыми кирпичами. Большая часть образовавшейся сажи оседает в камере сгорания; для отделения оставшейся сажи газ проходит осадительные камеры. Затем HCl (газ) и остаток Cl_2 поглощаются водой, а сажа очищается пропусканием подогретого до 130° сухого воздуха (на объем природного газа 3 объема воздуха). Остаточное содержание HCl и Cl_2 в саже 0,3—0,8% (при 10-кратной промывке водой 0,08—0,1%). При подаче жирного природного газа 1,5 и Cl_2 2,0 *л/мин* выход сажи 13 *г* (83% от углерода в газе); при подаче ацетилена 1,5 и Cl_2 1,5 *л/мин* сажи получается 15 *г* (93%); продолжительность опыта в обоих случаях 10 мин. Ю. Ермаков

51627 П. **Аппаратура для смешения воздуха и сжиженных нефтяных газов. Дрейк** (Apparatus for mixing air and liquified petroleum gases. Drake Francis E.) [Harry W. Townsend]. Пат. США 2738261, 13.03.56

Предложенная аппаратура включает коллектор высокого давления (1) для подачи газа, распределительный коллектор (2) низкого давления для газо-воздушной смеси, а также регулятор давления и смеситель, по которым газ из 1 поступает в 2. К аспиратору смесителя подсоединена воздушная линия. Поток газа через аспиратор регулируется задвижкой, управляемой по давлению газа в одном из коллекторов; управляющий механизм состоит из камеры, соединенной с коллектором, подвижного элемента, образующего стенку камеры и передающего изменение давления, и механизма, который передает колебания давления трехходовому крану, регулирующему поступление и выход газа. Даны схемы и эскизы. Т. Мухина

51628 П. **Бензин, содержащий 2,4,6-три-(диметиламинометил)фенол. Фарери** (Gasoline containing 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol. Fareri Elizabeth L.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2755175, 17.07.56

Для получения бензина, не образующего во время хранения и применения на двигателях смолистых осадков, предлагается добавлять в него антиокислитель 2,4,6-три-(диметиламинометил)фенол (I) в кол-ве 0,001—0,07 вес.%. Добавка I в бензины термич. крекинга в кол-ве (вес.%) 0,0181 позволяет повысить индукционный период от 151 до 355 мин.; добавка 0,0724 повышает индукционный период от 132—231 мин. до 726—940 мин. Длительное хранение при т-ре 65° бензина, состоящего из дистиллятов (%) 25 термич. крекинга, 50 каталитич. крекинга, 25 прямогонного и содержащего I в кол-ве 0,0038 вес.% указывает на возможность повышения индукционного периода без заметного смолообразования от 113 до 285 час. Экстраполяция полученных данных для условий хранения бензина при обычных т-рах окружающего воздуха (29°) показывает, что крекинг-бензин вышеуказанного состава с добавкой I в кол-ве 0,0038 вес.% может удовлетворительно храниться (до образования 10 *мг*/100 *мл* смол) в течение 22 месяцев, вместо 7,5 месяцев без добавки I. В. Зрелов

51629 П. **Дизельное тяжелое жидкое топливо. Баруш, Миксер** (Diesel fuel oil. Barusch Maurice R., Mixer Robert Y.) [California Research Corp.]. Пат. США 2763537, 18.09.56

Предлагается улучшенное дизельное топливо с повышенным цетановым числом, дающее возможность легкого запуска холодного двигателя и получаемое на основе топлива с низким цетановым числом. Базовым топливом служит фракция нефтяных углеводородов, кипящих в интервале т-р 163—406°. К нему добавляют компонент смешения — маслорастворимое соединение с мол. весом более 700 и общей ф-лой $R—(O—X)_n—O—R'$, где R и R' — алкильные группы, $C_1—C_{18}$, X — алкиленовая группа, не менее C_2, *n* — целое число. Напр., применяют: диметокситетрагликоль, диэтиленгликоль, дибутиловый эфир, диэтилендигликольдиэтиловый эфир. Компонент смешения должен быть в кол-ве не менее 0,01 и не более 10% от объема вводимого амилнитрата. Оба компонента присутствуют в кол-вах не менее 5% от объема топлива. Цетановое

число при этом повышается на величину, превышающую сумму значений, которые получаются для каждого из присутствующих компонентов в отдельности. Так, с 1% амилнитрата цетановое число повышается на 11, диметоксигликоля на 7, а при совместном присутствии на 28 пунктов. М. Пасманик

51630 П. Процесс полимеризации углеводородов. Кан (Process for production of polymer hydrocarbons. Cahn Robert P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2745890, 15.05.56

Патентуется процесс полимеризации углеводородного сырья, содержащего ненасыщ. углеводороды с числом атомов C ⩽ 4. Сырье вводится в среднюю часть дебутанизационной колонны (ДБК), работающей при т-ре низа 121—204° и с давл. 6,8—10,2 *ат*. Продукт, выводимый снизу ДБК, практически не содержит бутенов; пары, выходящие из верхней части ДБК, уносят бутены, конденсируются и поступают в зону полимеризации (т-ра 204—260°, давл. 34—81,6 *ат*, катализатор — фосфорная к-та). Сырой полимеризат поступает в депропанизационную колонну (ДПК), где из него отделяется фракция, содержащая бутаны, которую возвращают в ДБК ниже места ввода сырья. Благодаря этому т-ра в нижней части ДБК снижается, а поступающие с сырьем бутены разбавляются бутанами. Кроме того, восходящий поток паров бутанов захватывает входящие в ДБК пары ненасыщ. углеводородов, препятствуя их движению вниз. Кол-во возвращаемой в ДБК из ДПК фракции составляет от 10 до 30 мольных % от сырья. Головной погон из ДПК, содержащий углеводороды C_3 и более легкие, выводится из цикла. Режим ДПК: т-ра 65,5—204°, давл. 6,8—17 *ат*. Полимеризат выводится снизу ДПК, а также снизу ДБК в смеси с бутанами. М. Пасманник

51631 П. Способ непрерывной полимеризации пропилена и (или) бутиленов в полимербензины. Нелсон (Verfahren zur kontinuierlichen Überführung von Propylen und bzw. oder Butylenen in innerhalb des Benzinsiedebereiches siedende Polymerolefine. Nelson Edwin F.). [Universal Oil Products Co.]. Пат. ФРГ 938248, 15.03.56

Предлагается способ непрерывной полимеризации C_3H_6 и (или) C_4H_8 содержащихся в смесях углеводородов, газообразных при нормальных условиях, в полимербензины при повышенном давлении и т-рах 135—260° при помощи твердых катализаторов, полученных кальцинированием смеси, состоящей в большей части из орто- или пирофосфорной к-ты, и в меньшей — из адсорбента, содержащего кремнезем, напр., кизельгура. Способ состоит в том, что сжиженная фракция, состоящая только из C_3H_6 и C_3H_8, подвергается полимеризации при 204—260° и давл. 60—135 *ати*, а фракция, состоящая из C_4H_8 и C_4H_{10},— при 204—260° и давл. 50 *ати* или при 135—171° и давл. 43,5—135 *ати*. Т-ра р-ции поддерживается постоянной косвенным теплообменом с в-вом с постоянной т-рой кипения, напр. с водой. Б. Энглин

51632 П. Отделение кислородных соединений при помощи солей жирных кислот. Майкл (Separation of oxygenated compounds with fatty-acid soaps. Michael Vesta F.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Канадск. пат. 514905, 19.07.55

Смесь, состоящую в основном из углеводородов, содержащую маслорастворимые кислородные соединения (спирты, альдегиды, кетоны), экстрагируют > 30%-ным водн. р-ром поверхностно-неактивной соли, напр., щел. металла, маслорастворимой карбоновой к-ты с менее чем 12 атомами C. А. Равикович

51633 П. Отделение кислородных соединений от углеводородов при помощи солей органических кислот. Уокер (Separation of oxygenated compounds from hydrocarbons with organic acid salts. Walker Scott W.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Канадск. пат. 514906, 19.07.55

См. предыдущий реферат.

51634 П. Углеводородное ракетное топливо. Кармоди, Злец (Liquid hydrocarbon rocket fuel. Carmody Don R., Zletz Alex) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2778189, 22.01.57

Воспламенение двухкомпонентного топлива в камере сгорания ракеты осуществляют впрыскиванием двух компонентов: жидкого углеводородного топлива (ЖТ) и окислителя, состоящего из азотной к-ты (I), содержащей ⩽ 5 вес.% некислых в-в. ЖТ получают следующим путем: C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8, C_4H_{10}, лигроин или газойль подвергают пиролизу (П) в газовой фазе при 677—982°, давл. ⩽ 7 *ати* и времени П 0,05—5 сек. Из продуктов П выделяют перегонкой легкое масло (ЛМ) с т. кип. 38—204° (38—191°); ЛМ вымораживают при ⩽ —57° и отделяют жидкость, являющуюся ЖТ с т. зам. ⩽ —57°. П C_2H_6 производят при 760—843°, давл. ⩽ 2,5 *ати*, времени П 0,1—1 сек.; полученное ЛМ вымораживают при ⩽ —73° и получают ЖТ с т. зам. ⩽ —73°. Окислитель может также состоять из красной дымящейся I, содержащей 5—20% N_2O_4, или из смеси 80 ч. белой дымящейся I и 20 ч. 104,5%-ной H_2SO_4. Пример. Сырье, состоящее из (об. %) $8C_2H_6$, $90C_3H_8$ и $2C_4H_{10}$, подвергли П при т-ре выхода из печи 827°, давлении на входе в печь 2,6—3,2 *ати*, на выходе 0,8 *ати*, продолжительности П ~ 0,2 сек. Получили 3 вес.% (на сырье) ЛМ (т. кип. 38—202°, d_{16}^{16} 0,850, $n^{20}D$ 1,4830, бромное число (БЧ) 89), в неконденсированных газах содержалось (об.%) $25C_2H_4$ и $11C_3H_6$. Вымораживанием при —57° получили (вес.% на ЛМ) 41 ЖТ с т. зам. < —57°, уд. весом 0,872, $n^{20}D$ 1,548, БЧ 104; вымораживанием при —73° получили 26 ЖТ с т. зам. < —73°, уд. в. 0,876, $n^{20}D$ 1,5078, БЧ 118. Добавлением 0,1 *мл* ЖТ в пробирку с 1 *мл* окислителя определяли т-ру (Т), при которой происходило мгновенное воспламенение. ЖТ, вымороженные при —57° и при —73°, показали миним. Т, соответственно, с белой дымящейся I 0° и —29°, с красной дымящейся I < —54° и < —54°, со смесью упомянутых к-т < —59° и < —59°. А. Равикович

51635 П. Комбинированная присадка для нефтепродуктов. Герхардт, Смит, Джонс (Combination additive for petroleum products. Gerhardt Philip B., Smith John O., Jr., Jones Allen R.) [Esso Research and Engineering Co]. Пат. США 2750340, 12.06.56

Для стабилизации жидких углеводородных смесей главным образом нефтяного происхождения, в частности минер. масел, предлагается комбинированная добавка, состоящая из ингибитора коррозии — нафтената цинка и антиокислителя, представляющего смесь бензолсульфолутидинхлорида (I) и второго антиокислителя (II), напр. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, фенил-α-нафтиламина, 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола и *бис*-(2-гидрокси-3-*трет*-бутил-5 - метилфенол) - метана. Пример приготовления присадки I: к 18,9 *г* лутидина добавляется 31,1 *г* бензолсульфохлорида. После охлаждения кристаллы I отделяются, и проводится перекристаллизация из ацетона. Соотношение присадки I к II от 0,1 до 5. Смесь антиокислителей добавляют в кол-ве от 0,01 до 5 вес.%. При добавке смеси антиокислителей I + II стабильность масла значительно выше, чем при их раздельной добавке. Напр., при добавке в турбинное масло, содержащее 0,06 вес.% нафтената Zn, 0,1 фенил-α-нафтиламина стабильность при окислении составляет 376 час., при добавке 0,1% I — 300 час., а добавка этих антиокислителей одновременно по 0,05% каждого увеличивает стабильность масла при окислении до 583 час. Кроме I, надежные результаты также

дают: бензолсульфохинолинхлорид, бензолсульфо-8-оксихинолинхлорид, бензолсульфопиридинхлорид и др. В. Зрелов

51636 П. Камера сгорания, имеющая пространство между стенками. Биховский, Канфилд (Spaced wall combustion apparatus. Bichowsky Francis R., Canfield Robert H.). Пат. США 2746249, 22.05.56

Патентуется камера сгорания (КС) с корпусом, образованным двумя стенками, разделенными промежутком и соединяющимися вместе у одного конца корпуса. Противоположные концы стенок закрыты. КС имеет устройство (У) для введения струи топлива (Т) в пространство (П), окруженное внутренней стенкой и расположенное на упомянутом противоположном конце стенки. Внутренняя стенка перфорирована у закрытого конца для пропускания жидкости (Ж) из П между стенками в П, окруженное внутренней стенкой. Ж вводится струей для смешения со струей Т. КС имеет У для введения Ж (которая несет в-во, поддерживающее горение) в П между стенками. Через примыкающее У сюда же поступает Ж для взаимодействия с Ж, упомянутой вначале, с целью заставить в-во, поддерживающее горение, более активно окислять Т. Имеется У для зажигания горючей смеси в П, окруженном внутренней стенкой. Пример: в КС подавались 1,70 *кг/мин* 95%-ного этилового спирта и 5,66 *кг/мин* 50%-ного р-ра H_2O_2 под давл. 31,5 *кГ/см²*. В результате горения развивалась т-ра 649°. Продукты сгорания выпускались в воздух через подходящее расширительное сопло и были бесцветными и чистыми. Р-ция струи газов соответствовала мощности 99,4 *л. с.* Приводятся схемы КС и их описание. М. Павловский

51637 П. Стабильные котельные топлива. Стивенс, Фарери (Stable fuel oil compositions. Stevens Donald R., Fareri Elizabeth L.) [Gulf Research & Development Co]. Пат. США 2760852, 28.08.56

Для получения стабильных в условиях хранения котельных топлив, являющихся смесью дистиллятов прямой перегонки и крекинга, предлагается добавлять в кол-ве от 0,01 до 0,1 вес.% присадку (I), представляющую собой Са-соль полимера октилфенола с формальдегидом, в котором на 1 молекулу полимера приходится 5 молекул октилфенола. Приготовление фенольноформальдегидного полимера производится широко известными методами в присутствии хлористого водорода, так чтобы мол. соотношение алкилфенола и альдегида было равно $n:n = 1$, где $n = 2-10$. Вместо CH_2O могут быть использованы ацетальдегид, пропионовый альдегид и масл. альдегид. Для получения соли могут быть также взяты другие 2-валентные металлы II группы периодич. системы (Mg, Zn и Ba). Изучение образования осадков в смеси 1 : 1 дистил. прямой перегонки и каталитич. крекинга Восточной Венесуэльской нефти (II) показало высокую эффективность предлагаемого стабилизатора. Так, при облучении в лабор. условиях УФ-светом, в смеси II с 0,0125% I осадки выпадают через 52 часа, а с 0,05% — через 72 часа, вместо 20 час. без I. При хранении котельного топлива из II, образование осадков с 0,1% I не наблюдалось в течение 4 месяцев, а с 0,05% 6 месяцев, в то время как без I в этом топливе осадки выпадают через 3 месяца хранения. В. Зрелов

51638 П. Смазочный состав и способ его приготовления. Перкинс (Composition lubrifiante et son procédé de préparation. Perkins Blyde A.) [Rockwell Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1107543, 3.01.56

Предлагается устойчивая к воде, слабым к-там и щелочам и органич. р-рителям консистентная смазка на основе жидкого многосернистого полимера с мол. в. 1000—4000 (типа тиаколов), получаемого взаимодействием дихлорэтилформаля и трихлорпропана с водн. дисперсией сульфгидрата и сульфита натрия, загущенного смесью ди- и тристеаратов Al и наполнителями. Пример состава смазки (в %): полимера с мол. в. 4000 67,5; полимера с мол. в. 1000 2,5; сажи с размером частиц < 5 μ 20; Al-стеарата 10—30; слюды 1,0. К нагретому до 51° полимеру постепенно добавляют сажу, поддерживая т-ру между 51—65°, затем добавляют мыло в кол-ве, необходимом для получения нужной консистенции, и при перемешивании повышают т-ру до 195° и затем охлаждают до обычной т-ры. В. Щекин

51639 П. Смазочные составы. Хольтман, Джонс (Compositions lubrifiantes. Holtman Louis W., Jones Thomas D.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1116763, 11.05.56

Патентуются многофункциональные смазочные композиции (СК), обладающие моющими, противоизносными, антикоррозийными и антиокислительными свойствами, предназначенные преимущественно для дизелей, с использованием топлива 1-го сорта и содержащего 0,1—3% S. СК содержат от 0,1 до 10% растворимой в масле соли органич. циклич. к-ты (I), органич. сульфоновой к-ты (II) и растворимой в масле соли органич. фосфорной к-ты (III). I являются солями моно- и поливалентных металлов: Na, K, Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Zn, Pb, Sn, Fe и Ni, предпочтительны металлы щел.-зем., в особенности Ca, а также Na, Zn, Al и Pb. Конц-ия 1—3 вес.%, считая на состав. II являются солями моновалентных (Na), поливалентных (щел.-зем., в особенности Ca, Ba и Zn) металлов, органич. азотистых соединений (аминов). Конц-ия сульфонатов 1,25—3,5 вес.%, считая на состав. III являются производными моновалентных (Na и K) и поливалентных металлов (Ca, Ba, Zn, Al); конц-ия III 1—2 вес.%, считая на состав. В качестве антиокислителей предложены алкилфенолы, нафтолы и растворимые в масле сульфосоединения. Пример. Маслорастворимый нефтяной сульфонат Ca 0,3%; маслорастворимый нафтенат Ca 0,3%, считая на сульфонат; соль K — продукт р-ции P_2S_5 + полиизобутилен 0,75 вес.%; октадециламин 0,1 вес.%. При замене нафтената Ca нафтенатом Ba конц-ия нефтяного сульфоната Ca повышается с 0,3 до 0,4%. Р. Ошер

51640 П. Метод получения добавок к смазочным маслам (Verfahren zur Herstellung von Schmierölzusätzen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 953001, 22.11.56

Метод приготовления добавок к смазочным маслам обработкой при т-рах от 60 до 220° смеси растворимого в масле практически нейтр. сульфоната металла (I) с фенолом (II) строения: $R - Ar(XH) - y_x - R'$, где R, XH и y_x связаны с ароматич. ядром, R — один или несколько алкильных радикалов, связанных с ядром причем сумма атомов C в них составляет не менее 5; R' — органич. группа: X — кислород или сера, y — элемент из группы серы и x — целое число от 1 до 4 (с избытком не менее 5 вес.%) основного неорганич. соединения металла (III), требуемого для нейтр-ции содержащихся в фенольном соединении гидроксильных или меркаптанных групп. III — окись или гидроокись одно- или многоосновного металла, лучше щел.-зем. металла. В качестве II рекомендуется соединение (типа IIa), где R — минимум один алкильный радикал, связанный с одним бензольным кольцом, причем общее число атомов в нем (или в них) составляет от 4 до 25. II может быть алкилфенолсульфидом. В качестве I рекомендуются нефтяные сульфонаты щел.-зем. металлов, в основном Ba или Ca. Содержание I в исходной смеси 10—90 вес.%. Рекомендуется в I и III вводить один и тот же металл, лучше Ba или Ca. Обработку с III проводят в присутствии минер. смазочного масла, содержащего концентрат в кол-ве 10—60 вес.% производных солей металлов. Пример. Смешивают

142 г сульфоната кальция, 167 г 50%-ного масляного р-ра третичного октилфенилсульфида и 70 г масла (вязкость 5 *сст* при 98,9°). К смеси медленно при 120° добавляют 52,8 г пентагидрата $Ba(OH)_2$ (5%-ный избыток по сравнению с теоретич. кол-вом, необходи-

IIa

мым для нейтр-ции фенола). Смесь выдерживают при этой т-ре в течение 1 часа и затем фильтруют. Обычную обработку влажным CO_2 для снижения поглотительной способности по воде не производят. Продукт смешивается с маслом и испытывается. Н. Кельцев

51641 П. Комплексные соли сульфокислот с высоким содержанием металла как присадки к минеральным маслам. Майерс, Отто (High metal content complex salts of sulfonic acids and mineral oil compositions thereof. Myers Herbert, Otto Ferdinand P.) [Socony Mobil Oil Co Inc.]. Пат. США 2739125, 20.03.56

Патентуются моющие добавки к маслам для двигателей внутреннего сгорания — комплексные сульфонаты, с исключительно высоким содержанием металлов, обеспечивающие при малом содержании их в масле высокие моющие свойства. Изготовление комплексной металлич. соли сульфокислоты, растворимой в углеводородах, осуществляется следующими способами: 1. Тщательным смешением р-ра сульфокислот в масле или углеводороде (I), воды и комбинированного реагента, содержащего эквивалентную смесь: гидроокиси металла (II) (не менее ~ 1,6), соли муравьиной к-ты (III) (не менее ~ 0,6) и других металлов алифатич. карбоновых к-т, имеющих > 20 углеродных атомов в алифатич. части (ацетат или пропионат Ca) (IV) (не менее ~0,6). II рассчитаны по конечным эквивалентам кислотного водорода, присутствующего в I, и металла из I и II группы периодической системы элементов, входящего в II, III и IV. 2. Полное обезвоживание реакционной смеси, образовавшейся в 1-й стадии процесса. 3. Отфильтровывание нерастворимой соли реагента, не вошедшей в р-цию. Сначала приготовляется водн. смесь трех металлсодержащих реагентов (V). При т-ре от 25—100° V тщательно перемешивается с сульфокислотами. В случае синтетич. сульфокислот требуется р-ритель для облегчения р-ции и фильтрации продукта, с обеспечением конц-ии к-т в масле, аналогичной нефтяным сульфокислотам ~ от 20 до 60%. Растворение сульфокислот в реакционной смеси производят медленно, добавляя V к нагретым к-там, при постоянном перемешивании смеси. После подачи последней порции V обезвоживается поднятием т-ры до ~ 120° и поддержанием ее до конца обезвоживания. Полученное после фильтрации масло содержит ~ от 20 до 60—75% комплексной соли. В случае синтетич. сульфокислот, кроме минер. масел, могут быть использованы лигроин, ксилол, толуол и т. п.; предпочтительны минер. масла. Предусматривается ряд видоизменений метода с использованием $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и др. Р. Ошер

51642 П. Способ получения присадок к маслам. Энгель, Зимон (Verfahren zur Herstellung von Schmierölverbesserungsmitteln. Engel Hans, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941125, 5.04.56

Присадку получают при взаимодействии соединений, содержащих несколько алкилфенольных радикалов, с P_2S_5 при 220—280°. Пример. 100 ч. изобутилфенолсульфида при перемешивании нагревают с 12 ч. P_2S_5 до 215°. После окончания р-ции продукт фильтруют в горячем состоянии. К фильтрату добавляют 200 ч. моторного масла и 30 ч. гидроокиси Zn и нагревают до 150°. После фильтрования получают стабильную присадку с детергентными и ингибиторными свойствами. Б. Энгин

51643 П. Способ получения алкилсалицилатов щелочно-земельных металлов или их смесей с алкилфенолами или алкилфенолятами, обладающих свойствами присадок к маслам (Process for preparing alkaline earth metal alkyl salicylates or mixtures thereof, with alkyl phenols or alkyl phenolates, having improved properties as lubricating oil additives) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 738928, 19.10.55

Для получения улучшенных присадок к смазочным маслам алкилсалицилаты щел.-зем. металлов или их смеси с алкилфенолами или фенолятами обрабатывают метиловым спиртом (I) при 0—70° в течение 1—24 час. образуются продукты присоединения I к алкилсалицилатам. Пример. Фенол алкилируют в смесь моно- и диалкилфенолов, содержащих в алкиле 14—18 атомов С с прямой цепью, алкилат переводят в Na-алкилфеноляты, разбавляют (1 : 1) ксилолом и по р-ции Кольбе-Шмидта получают соответствующие салицилаты. Реакционную смесь подкисляют HCl и, обрабатывая избытком $Ca(OH)_2$, получают основные Ca-соли; ксилол отгоняют с водяным паром, продукты растворяются в веретенном масле (1 : 1 по объему) и смесь перемешивается при 70° в течение 5 час. в I, содержащим 4% H_2O и взятым в кол-ве 1 ч. на 5 ч. смеси, затем отгоняют I до т-ры в кубе 150°. В. Щекин

51644 П. Эфиры оксиалкилоксазолина и полимеров окисей алкиленов (Polyoxyalkylated hydroxy-alkyl oxazolines) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 720611, 22.12.54

Присадка, являющаяся ингибитором коррозии смазочными маслами, содержащими влагу, представляет эфир полимера окиси алкилена и оксиалкилоксазолина с общей ф-лой $CH_2OC(R)=NC(R')(R'')-A-OH$, где R — алкил C_7-C_{17}, R' — H или CH_3, R'' — группа CH_2 или C_2H_4 и A — радикал полиоксиалкилена, содержащий 2—20 групп оксиалкилена. Е. Покровская

51645 П. Усовершенствование консистентных смазок (Perfectionnements aux graisses lubrifiantes) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Франц. пат. 1114521, 13.04.56

Процесс приготовления усовершенствованных консистентных смазок (С) состоит в том, что С гомогенизируют, подвергая давлению, превышающему 35 *кГ/см²*, и затем быстро пропускают через ограничительное отверстие в зону значительно более низкого давления (напр., атмосферного). Способы приготовления таких С отличаются рядом особенностей. Готовят смесь из минер. масла и загустителя, обладающего перед гомогенизированием кристаллич. структурой и взятого в кол-ве, достаточном для превращения масла в С. При гомогенизации происходит распад загустителя на частицы, диспергируемые в С. В качестве загустителя может применяться органофильная глина, минер. окиси, диспергирующиеся в масле, гелеобразующие агенты, приготовленные на основе мыла. Обычно металлич. мыло (Li- или Ca) имеющее кристаллич. структуру, и масло вводятся в гомогенизатор при давл. 100—525 *кГ/см²* в таких соотношениях, чтобы в С содержалось от 2 до 60 вес.% мыла. Можно смешивать минер. масло, жирное в-во, способное омыляться, и щелочь в котле и варить до полного омыления жира, так что перед гомогенизированием получают продукт, представляющий по структуре С в мыле. Процесс применим также к С паровой варки. Даны две схемы. Г. Марголина

51646 П. Консистентная смазка (Werkwijze ter bereiding van een smeermiddel, in het bijzonder een smeer-

vet door in een smeerolie een anorganische coloidale stof en een zout, dat hydrophobe kationactieve groepen bevat, te verwerken) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Гол. пат. 7538, 15.07.54

Консистентная смазка с улучшенными эмульгирующими свойствами получается при загущении смазочного масла посредством неорганич. коллоидов (предпочтительнее силикатов), содержащих $\geqslant 30$ вес.% катионных, гидрофобных поверхностно-активных радикалов, из них $\geqslant 50\%$ в виде солей к-т P, S или Si. М. Энглин

51647 П. **Литиевая смазка, содержащая основной сульфонат щелочноземельного металла. Эккерт** (Lithium soap grease containing basic alkaline earth metal sulphonate. Eckert George W.) [Texaco Development Corp.]. Канадск. пат. 519049, 29.11.55

Предложена смазка следующего состава в вес.%: ди-2-этилгексилсебацината 40—80; минер. смазочного масла 8—35; Li-мыла к-т гидрированного касторового масла 8—22; Li-стеарата 3—10; глицерина 0,7—2,5; свободной щелочи в виде LiOH 0,05—1,0; основного сульфоната Ba 0,5—3,0; ингибитора окисления (фенил-α-нафтиламина) 0,2—2,0. Е. Покровская

51648 П. **Метод смазки скользящих поверхностей** (Schmierverfahren für Gleitflächen) [Westinghouse Electric Corp.]. Швейц. пат. 300602, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7870 (нем.)]

Патентуются жидкие органич. полисилоксановые смазочные в-ва с общей ф-лой $[R(CH_3)_2Si]_2O$ или $(R_2)_3Si[OSi(CH_3R)]_n \cdot O \cdot Si(R_2)_3$, где $R - C_6H_5-$ который может быть замещен галоидом, и $R_2 - CH_3-$ или C_6H_5-, причем CH_3 радикалы (Р) преобладают и миним. их кол-во равно 2. Силоксан содержит минимально 2 Р C_6H_5 и отношение числа этих Р к числу атомов Si равно 0,02—1,0. Полисилоксан может применяться в смеси с жидкими силоксанами, имеющими общую ф-лу $R'_{(2n+2)}SiO_{(a-1)}$, где R' — углеводородный Р, который большей частью является Р CH_3, причем их миним. кол-во равно 2 и они содержат также металлы и твердые неорганич. смазочные в-ва. Напр., 90% 1,1,3-метил, 3-фенилдисилоксана и 10% *бис*- (*n*-фторфенил)-тетраметилдисилоксан. Н. Лапидес

51649 П. **Жидкость для заполнения систем гидравлических передач под давлением. Уайт, Сойер** (Hydraulic pressure transmitting fluid. White Chester M., Sawyer Arthur W.) [Genese Research Corp.]. Пат. США 2751356, 19.06.56

Гидравлическая жидкость (ГЖ) состоит в основном из 5—30% синтетич. смазки типа полимеризованного этиленгликоля с мол. в. 180—420 (200), гексантриола 1,2,6-трибутоксиэтилфосфата, трибутоксиэтоксиэтилфосфата и трикрезилфосфата, 5—30% мыла, приготовленного из KOH и таллового масла, и 40—89,9% р-рителя: алифатич. спиртов, гликолей и их эфиров; кол-во мыла почти не превосходит кол-ва синтетич. смазки. ГЖ может содержать 0,2—2% ингибиторов и антиокислителей и воды 0—8%. Примерный состав ГЖ (в %): талловое масло 10,22, KOH (90%-ное) 2,10, полимеризованный этиленгликоль (мол. в. 200) 16,0, этиленгликоль 20,0, этиловый эфир диэтиленгликоля 10,0, бутиловый эфир этиленгликоля 21,9, бутокситригликоль 19,48, ингибиторы и антиокислители 0,30. Г. Марголина

51650 П. **Сжимаемая жидкость** (Liquide compressible) [Wales-Strippit Corp.]. Франц. пат. 1114546, 13.04.56

Способная сжиматься жидкость (Ж) представляет собой смесь, состоящую из кремнийорганич. Ж с относительно высокой вязкостью и слабой сжимаемостью и второй Ж с меньшей вязкостью и относительно большой сжимаемостью (фторхлорвинил, фторбутан, дихлороктафторбутан, дихлоргексафторциклобутан). Состав сжимаемой Ж может быть следующий: 2 ч. тяжелого кремнийорганич. масла и 1 ч. фторхлорвинила или 1 ч. дихлороктафторбутана; или 6 ч. тяжелого кремнийорганич. масла, 5 ч. дихлороктафторбутана и 2 ч. дихлоргексафторциклобутана. Если смесь составлена из метилсилоксана с высоким мол. весом и фторхлорвинила с малым мол. весом, то сжимаемость и вязкость смеси будет средним арифметич. от вязкости и сжимаемости исходных компонентов. Г. Марголина

51651 П. **Состав для покрытия воздушных фильтров. Маллин, Пейнтер** (Composition for coating air filters. Mullin William B., Painter Charles E.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2780308, 05.02.57

Фильтр для удаления твердых частиц, суспендированных в газовом потоке. Поверхность камеры, через которую проходит фильтруемый поток, покрывают мягким слоем, состоящим из 5—25 (12—15) вес.% микрокристаллич. парафина с т. пл. $\geqslant 65°$ и масла, вязкостью 5—20 *сст* при 99°, с т-рой вспышки $\geqslant 180°$. М. Пасманик

51652 П. **Метод определения содержания углеводородного газа в кернах. Рочон** (Method for measuring gas in cores. Rochon Robert W.) [Monarch Logging Co., дис.]. Пат. США № 2749220, 05.06.56

По патентуемому методу исследуемый керн помещают в камеру (К), соединенную с емкостью для Hg (I); с помощью I сначала вытесняют из К воздух, а затем создают вакуум, достаточный для перехода газа из керна в К. После этого из внешней К впускают воздух в вакуумированную К для получения определенной смеси извлеченного газа с воздухом; эту смесь затем вытесняют из К (можно непосредственно в газоанализатор) для анализа. Приведены схемы. М. Павловский

См. также: Происхождение нефти и природных газов 49917—49921, 49931. Химич. переработка нефти 51177—51179, 51181, 51184. Нефтезаводское оборудование 50567. Коррозия 50697. Сточные воды нефтепереработки 50775, 50776. Техника безопасности 50799, 50800, 50813. Горение жидкого топлива 49640. Ядерное горючее 50829. Анализ нефти и нефтепродуктов 50027, 50045

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

51653. **Интенсивность изображения в электронном микроскопе срезов клеток древесины без контрастирующей обработки. Асунмаа** (Image intensities in electron micrographs regarding sections of wood cells without contrast treatment. Asunmaa Saara), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 19, 708—712 (англ.; рез. шведск., нем.)

На основании изучения распределения интенсивностей на снимках различных частей волокон древесины сосны (срединная пластинка, вторичная целлюлозная стенка волокна в заболони и ядре) и теоретич. рассмотрения вопроса с точки зрения теории Йеда (Uyeda) показана возможность определения относительной плотности в-ва в изучаемом препарате. Указаны оптимальные условия — толщина препарата, применение контрастирующих обработок (напр., Os-солями) и разрешающая способность электронного микроскопа при данном увеличении. А. З.

51654. **Структура и свойства тяговой древесины. Оллинмаа** (Vetopuun rakenteesta ja ominaisuuksista. Ollinmaa Paavo J.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 12, 603—611 (финск.; рез. англ.)

Участки древесины, образовавшиеся в лиственных породах в условиях растяжения (РД) (при выпрямлении горизонтально растущего ствола или ветви), отличаются от нормальной древесины (НД). В поперечном срезе РД имеет блеск, напоминает воск или рог, в продольном срезе имеет грубую волокнистость и неровную поверхность. РД содержит более длинные и тонкие волокна с более толстыми стенками и меньшим числом пор. Третичный слой у волокон сильно развит и часто заполняет всю полость волокна. У березы относительное кол-во сердцевинных лучей в РД меньше, чем в НД. РД имеет более высокое содержание целлюлозы, меньшее гемицеллюлоз и лигнина, бóльшее кол-во кристаллич. целлюлозы, бóльший объемный вес и несколько бóльший уд. вес, чем НД. Трудно объяснить бóльшую способность к набуханию и усадке РД в тангенциальном, а в некоторых случаях и в радиальном направлениях по сравнению с НД. Прочность на сжатие РД в направлении волокон хуже, чем у НД.

Из резюме автора

51655. Физико-химические исследования некоторых гемицеллюлоз. Трейбер, Топляк, Рук, Рук (Physikalisch-chemische Untersuchungen an einigen Hemicellulosen. Treiber E., Toplak H., Ruck M., Ruck H.), Holzforschung, 1955, 9, № 2, 49—59 (нем.; рез. англ.)

51656. Исследование лигнина. XI. Распределение молекулярных весов в лигнине. Исикава. XII, XIII, XIV. Действие HJO_4 на лигнин. 1,2,3. Исикава, Накадзима. XV, XVI. Зависимость между сульфированием и фенолированием. 1,2. XVII. Спектр поглощения феноллигнина. Исикава, Идэ (Ishikawa Hisao, Nakajima Toshihiko, Ide Chikayuki), Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1953, 35, 396—405; 1954, 36, 106—112; 1953, спец. выпуск, 281—283; 1954, 36, 130—133; 377—383; 1955, 37, № 2, 67—74; № 7, 288—297 (японск.; рез. англ.)

XI. Лигнин (Л) выделяли из древесины *Cryptomeria* и превращали в различные растворимые производные (ПЛ). Приведена методика исследования и мол. веса Л и ПЛ.

XII, XIII. Ксилан, галактан, крахмал, гликольцеллюлозу, целлюлозу, различные препараты Л и ПЛ, древесную муку *Cryptomeria japonica* и *Fagus Crenata* окисляли HJO_4 при 25° и 40°. Содержание СНО и СООН в Л при окислении увеличивается, а кол-во спирт. ОН-групп уменьшается. В 1-ю очередь окисляется боковая цепочка звена Л.

XIV. Феноллигнин, природный Л, Л Класона и периодатный Л, изолированные из древесины *C. japonica*, окисляли в щел. среде в присутствии $CuSO_4$. В продуктах окисления периодатного Л найдены (в %): ванилин 18, *n*-оксибензальдегид 0,15, дегидродиванилин 0,62, ванилиновая к-та 1,4, ацетованиллон и *n*-оксибензойная к-та (следы) и др.

XV, XVI. Твердый лигносульфонат легко десульфируется при фенилировании. Метилированный протолигнин фенилируется с трудом. Функциональная группа (ФГ) А протолигнина (спирт. гидроксил типа фенилкарбинола) легко сульфируется при высоком pH. Часть таких групп медленно реагирует с фенолами в процессе сульфитной варки при pH $\sim$6,8—3,5. Остальные ФГ в процессе варки с сульфитным р-ром, содержащим фенолы, при pH $\sim$1—2,5 или совсем не реагируют, или медленно реагируют с сульфитом или фенолами при pH > 3,5.

XVII. При помощи УФ-спектра исследован механизм фенолирования.

51657. Определение метоксильных групп в одревесневших материалах. Кюршнер, Швейцпахер (Zur Methoxylbestimmung in verholzten Stoffen. Kürschner Karl, Schweizpacher Trude), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 4, 157—163 (нем.; рез. русск., англ.)

51658. Предохранение от микробиологического разрушения древесины в сельском хозяйстве. Гёре (Holzschutz in der Landwirtschaft. Göhre K.), Dtsch. Landwirtsch., 1956, 7, № 11, 560—564 (нем.)

51659. О повторной пропитке железнодорожных шпал. Шуберт (Grundsätzliches über die Schwellennachimprägnierung. Schubert Egon), Eisenbahntechn. Rundschau, 1957, 6, № 2, 60—63 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены кривые, составленные для определения увеличения среднего срока службы ж.-д. шпал с применением повторной пропитки, а также стерилизации демонтированных шпал с их обратной установкой на ж.-д. путь. Показано, что увеличение среднего срока службы шпал (до отбраковывания 50%) достигает 14% и составляет при повторной хим. пропитке 4 года, а при стерилизации $\sim$ 4,5 года. Сообщены сведения о технике и сроках проведения повторной обработки шпал.

Ю. Чельцова

51660. Качественное и количественное определение пропиточных солей в древесине. Зимон, Рабовский (Quantitative und qualitative Bestimmung von Imprägniersalzen im Holz. Simon A., Rabowsky H.), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 600—601 (нем.)

Качественное определение хрома в древесине (Д) производят нанесением на предварительно обработанный Pb-ацетатом образец 1%-ного р-ра эриохромцианина-R. При нагревании до 100°, в присутствии Cr^{3+} появляется сине-фиолетовая окраска. As^{3+} и As^{5+} определяют по появлению черно-коричневой окраски при обработке солянокислым р-ром H_3PO_2 (получаемого внесением 1 ч. сухого NaH_2PO_2 в 2 ч. конц. HCl). Для колич. анализа навеску Д сплавляют с NaOH и Na_2O_2, и после растворения плава в воде Cr, As, F определяют обычными методами.

Н. Рудакова

51661. Исследования по ускорению методики DIN 52176 испытания древесины (на разложение древесными грибами) при добавлении пептона в среду. Бавендамм (Untersuchungen über die Möglichkeit einer Abkürzung des Klötzchenverfahrens nach DIN 52176 durch Zusatz von Pepton zum Nährboden. Bavendamm Werner), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 5, 181—185 (нем.)

51662. Аппарат для определения устойчивости к воспламенению стенных панелей с покрытием. Браунс (Ein Gerät zur Bestimmung des Flammwiderstandes von Wandverkleidungsplatten. Brauns Otto), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 7, 271—277 (нем.)

51663. Получение гидролизатов с высокой концентрацией сахара. Пустыня М. Э., Одинцов П. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 284

Целлолигнин и еловую древесину (Д) обрабатывали 75%-ной H_2SO_4 и применяли полученный р-р, содержащий H_2SO_4 для разложения апатита при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 3,2, 1 : 2,4 и 1 : 1,22. При многократном использовании промывных вод конц-ия сахара в фильтратах сахаров была доведена до 11—17% при содержании в них 1% H_2SO_4 и 19—20% фосфорной к-ты, что обеспечило получение кристаллич. глюкозы после дополнительной инверсии сахаров при нагревании гидролизата в течение 5 мин. при 120°.

Н. Баканов

51664. «Взвешенный слой» как средство интенсификации процессов переработки твердых веществ в гидролизном производстве. Ваншенкер Р. Я., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 17—19

Процессы в кипящем слое могут найти применение при разложении шлама, содержащего $CaSO_4$, на CaO и SO_2; в произ-ве активированных углей из гидролизного лигнина.

А. Х.

51665. **К познанию природы гидролизного лигнина.** Краснова А. П., Сухановский С. И., Чудаков М. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1827—1831

Описана методика и результаты исследования хим. структуры и свойств гидролизного лигнина (Л). Исследованы свойства Na-солей лигниновых к-т (ЛК) при обменных р-циях с р-рами 2-валентных солей ($BaCl_2$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$). Установлено, что обменные р-ции протекают стехиометрически, на 1000 *г* ЛК расходуется ~ 3 *г-экв* металла. Исходный гидролизный Л, содержащий до 8—10% ароматич. протокатеховых группировок (ПГ), при обработке щелочью в значительной степени теряет ПГ. Это позволяет предполагать, что ПГ связаны с основным комплексом гидролизного лигнина простой эфирной связью, так как они сравнительно легко (~80% при 180°) отщепляются при щел. активации Л. Н. Баканов

51666 П. **Способ изготовления замазки из канифоли.** Нишинский (Sposób otrzymywania szpachlówki kalafoniowej. Niszczyński Mikołaj). Польск. пат. 38961, 20.02.56

К 23 ч. расплавленной канифоли при 90° добавляют р-р канифольного мыла (0,5 ч. в 23 ч. H_2O) или казеината аммония. Эмульсию охлаждают и замешивают с 50 ч. мела и 1—2 ч. масла (минерального, растительного или животного), растворенного в 2—4 ч. скипидара. Для стабилизации вводят 2% метилцеллюлозы или казеина. Замазка пластична и хорошо растворима в р-рителях. Я. Штейнберг

51667 П. **Склеивание горячим способом пробковых отходов.** Гжечинский, Марциняк (Sposób klejenia na gorąco kruszywa i odpadów korkowych. Grzeczyński Tadeusz, Marciniak Henryk). Польск. пат. 38825, 10.05.56

Пробковые отходы смешивают с синтетич. клеем напр., с фенольным, прессуют в форме с отверстиями и погружают на 2—4 часа в баню с т-рой до 150°. Прессованная пробка (ПП) пригодна для изготовления различных изделий, не изменяется при 6-часовом кипячении в воде. Плотность ПП при применении фенольного клея — 0,18—0,22 *г/см³*. Я. Штейнберг

51668 П. **Насадка к буровому аппарату для пропитки дерева под давлением.** Хезе (Impfdüse für Druckbehälter zur Bohrlochtränkung von Holz. Hese Bodo) [Hans Hauenschild Chemische Fabrik K. G.]. Пат. ФРГ 926160, 7.04.55

Насадка состоит из полой цилиндрич. части (ЦЧ), переходящей в конически суживающуюся часть (сопло) с винтовой нарезкой на поверхности. Внутри ЦЧ скользит вентиль-шкворень (ВШ) с конусообразной передней частью, плотно примыкающей к конич. выточке в части ЦЧ при ее переходе в конич. часть. По наружной поверхности ЦЧ скользит подвижная гильза. В стенке ЦЧ просверлен ряд параллельных оси щелей, в которые входят насаженные на ВШ радиальные штифты, соединяющиеся наружной частью с гильзой. В ВШ просверлен центральный канал до конич. части ВШ, разветвляющийся в конич. части на множество боковых каналов, сообщающихся с внутренней полостью ЦЧ и сопла. На верхний конец ЦЧ насажен нарезной штуцер, с помощью которого сопло свинчивают с аппаратом, содержащим пропитывающую жидкость (ПЖ). Между поясом на штуцере и указанными выше штифтами на ВШ помещена спиральная пружина. При ввинчивании сопла в древесину (Д) поверхность последней отводит гильзу, которая (по штифтам) поднимает ВШ, освобождая разветвленные каналы в конич. части, по которым ПЖ проходит под давлением в Д. При вывинчивании сопла спиральная пружина плотно сжимает конич. поверхности ВШ и ЦЧ и прерывает ток жидкости. Приложены 2 схемы. Ю. Вендельштейн

51669 П. **Способ обработки консервирующими веществами телеграфных столбов и различных деревянных конструкций.** Крюденер (Verfahren zur Nachpflege von aufgestellten Masten oder sonstigen verbauten Hölzern. Kruedener Hans Joachim Frieherr von) [Allgemeine Holzimprägnierung Dr. Wolman G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934011, 3.11.55

Патентуется система подачи насосом пропитывающей жидкости (ПЖ) для обрызгивания телеграфных столбов, деревянных креплений, ферм и т. п. сооружений с повторным использованием избытка ПЖ. Приспособление состоит из двух полых полуколец (или ряда кольцевых секций), концы которых вдвигаются друг в друга (по типу телескопа) и уплотняются внутри более широкой секции резиновыми прокладками. Вдвигающиеся части полуколец прямолинейны. Полукольца стягивают одной или несколькими пружинами в соответствии с диаметром столба на данной высоте. На внутренней стороне полуколец расположены отверстия для разбрызгивания ПЖ. Снаружи указанное кольцо заключено в цельную или состоящую из ряда вдвигающихся друг в друга секций камеру, устанавливаемую на желаемой высоте столба и снабженную гибким рукавом для стока избыточной ПЖ в сборник и подушками (выше и ниже кольца) из пористой резины, губки или войлока для впитывания избыточной стекающей ПЖ. Для обработки деревянных конструкций с прямоугольным сечением кольцо заменяют прямыми или согнутыми под прямым углом трубами, в которых могут быть монтированы проволочные щетки, между ворсом которых расположены отверстия для разбрызгивания ПЖ. Для накачивания ПЖ устанавливают на земле ручной насос, работающий под давл. 15 *ати*. Приложено 8 схем приспособления. Ю. Вендельштейн

51670 П. **Способ и устройство для облегчения пропитки круглых стволов, особенно хвойных.** Лоренц (Verfahren und Vorrichtung zur Erleichterung des Imprägnierens von Rundhölzern insbesondere Nadelhölzern, wie Fichte. Lorenz Fritz) [Lorenz & Co.]. Пат. ФРГ 929150, 20.06.55

Перед пропиткой на ствол наносят одну или несколько винтовых нарезок для обнажения лобовой поверхности древесины. Глубина нарезки приблизительно равна толщине плотных смолистых поздних слоев дерева (2—5% среднего диаметра ствола), а ход винта при пропитке в холодной ванне приблизительно равен среднему диаметру ствола, при горячей пропитке — в 2—3 раза больше диаметра. Нарезки наносят вальцевым фрезером, рукоять которого опирается на поверхность ствола. При обработке патентуемым способом древесина впитывает пропитывающие р-ры в 4 раза больше, чем при обычных способах. При пропитке р-рами солей влажность древесины должна быть относительно высокой; при пропитке маслянистыми жидкостями — низкой. Приложена схема. Ю. В.

См. также: Разделение таллового масла 51715. Абиотин. и пимаровая к-ты 50483. Продукт конденсации щел. лигнина 52491. Терпены 50476; 19491Бх

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

51671. **Культура клещевины и промышленное значение ее масла.** Масуэлос, Уэса (El ricino cultivo e importancia industrialde su aceite. Mazuelos

Francisco, Huesa José), Ion, 1955, **15**, № 163, 72—78 (исп.)

51672. Кориандр — сырье для производства жиров и белков. Адаманис, Качмарек (Wyparki kolendrowe jako surowiec tłuszczowo-białkowy. Adamanis Franciszek, Kaczmarek Feliks), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 10, 411—414 (польск.; рез. русск., англ.)

51673. Современная технология жиров и жиропродуктов. XX — XXIX. Хранение сырья. Кауфман, Тиме (Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte. XX — XXIX: Die Lagerung der Rohstoffe. Kaufmann H. P., Thieme J. G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 12, 1040—1046; 1956, **58**, № 1, 49—54; № 2, 131—138; № 3, 196—202; № 4, 274—280; № 5, 363—370; № 6, 458—465; № 7, 539—546; № 8, 661—667; № 9, 782—787 (нем.)

Указаны положительные результаты хранения масличных семян (сои и др.) и обсуждены причины порчи жиросырья при хранении. Описано отрицательное действие ферментов (Ф), дыхания и прорастания семян. Наиболее чувствительны к действию Ф масличные фрукты, содержащие в момент уборки несколько процентов свободных жирных к-т (ЖК) энзиматич. расщепления. В животных жирах свободные ЖК обусловлены действием Ф после убоя. Действие Ф на жир отдельных органов различно. Установлена линейная зависимость между временем хранения жиров и содержанием в них ЖК. В масличных семенах (хлопчатник) эта зависимость экспоненциальна. Отмечено влияние равновесной влажности (РВ) на стойкость продуктов при хранении. Выведена ф-ла зависимости РВ от относительной влажности (ОВ) воздуха: $РВ = A \cdot ОВ^n$, где A и n-константы. Для семян подсолнечника, льна и конопли они равны, соответственно, 0,0623 и 1,14. На диаграмме помещены кривые РВ для подсолнечника, льна, хлопка и сои в зависимости от ОВ. Такая же зависимость приведена и в таблице. Показано влияние т-ры на РВ. Приведены значения крит. влажности, которую могут иметь семена для устойчивого хранения. Определена РВ для различных составных частей семени хлопка (целое семя, скорлупа, необезжиренная и обезжиренная сердцевина). Приведены данные о влиянии качества семян (целые, поврежденные, дробленые), а также вакуума и инертной атмосферы на стойкость. Отмечено возможное влияние климатич. условий во время роста и уборки растений на стойкость семян. Описаны различные устройства для хранения. Для защиты от коррозии к водн. р-рам хладоагентов (NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) добавляют NaOH до pH 6—6,5. Применяют также Na_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, хроматы, органич. в-ва и защитные коллоиды. Даны схемы одноступенчатой абсорбционной установки и пароструйной холодильной машины. Описано охлаждение льдом, указаны сорта льда и способы его изготовления. На схематич. чертежах показано устройство и распределение оборудования морозильных помещений. Кратко описаны типы насосов, монтежю, пульсометров, эжекторов и приспособлений по технике безопасности. Приведена таблица производительности насосов и основные показатели их работы. Описаны мероприятия, увеличивающие стойкость сырья при хранении: сушка, очистка, обработка нагреванием или охлаждением, облучение (электронное, рентгеновские, γ- и УФ-лучи). Отмечается отрицательное действие облучения на витамины, Ф, запах, вкус и автоокисление, в особенности для животных жиров. Находящиеся в жирах антиокислители (токофорол) частично при облучении теряют активность. Указано, что консервирование масличных семян можно производить аммиаком, причем одновременно улучшается цвет масла. Для хлопковых семян достаточно 5 *кг* газообразного или 15 *кг* водн. аммиака (опрыскивание) на 1 *т* семян. Лучшие результаты дают алкиларилсульфонаты натрия (распыление). Предупреждение плесени соевых бобов достигается обработкой парами CCl_4, трихлорэтиленом или дихлорэтиленом и окисью этилена. Описано применение консервантов, антиокислителей (токоферол, госсипол, кунжутное масло, гидрохинон, фенол, дифенол, тимол, гваякол, галловая к-та и др.) и антибиотиков (ауреомицин, террамицин, бацитрин, пенициллин, полимиксен, аэроспорин, субтилин, актиномицин, стрептомицин). Для консервирования масличных семян применяются хинозол, диацетил, фенотиазин, сульфаниламид, *n*-аминобензойная к-та, тиомочевина, дифенил и 8-гидрохинолин. Для жиров и жиропродуктов применяются также бензойная к-та и ее производные, гексаметилентетрамин и салициловая к-та. Приведена таблица предельно допустимых кол-в консервантов. Даны величины окислительно-восстановительных потенциалов. Указано на применение ультразвука для консервирования, эмульгирования и «холодного» обезжиривания. Описаны приборы и методы контроля т-ры, влажности воздуха и содержания CO_2 в складских помещениях, элеваторах и холодильниках. Отмечено значение правильности отбора контрольных проб для определения качества и даны указания о методах и приборах для изъятия проб. Приведены хим. способы борьбы с вредителями. Изложены теоретич. основы сушки жирового сырья и полуфабрикатов. Даны расчетные ф-лы для основных величин и процессов сушки, указаны специфич. особенности сушки некоторых материалов. Часть XIX см. РЖХим, 1958, 44696.

Г. Шураев

51674. Быстрый диэлектрический метод определения содержания масла в сафлоровых и подсолнечных семенах. Джонсон, Хант, Нёйштадт, Зеленый (A rapid dielectric method for determining the oil content of safflower and sunflower seed. Johnson Robert M., Hunt W. Haward, Neustadt M. H., Zeleny Lawrence), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, **33**, № 7, 314—316 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 40071) определено содержание масла и влаги в сафлоровых и подсолнечных семенах. Даны график зависимости между содержанием масла и соответственными показаниями счетчика, отвечающие ур-ниям: для сафлоровых семян $y = 32{,}5287 + 0{,}1616\ x$, для подсолнечных семян $y = 21{,}5700 + 0{,}1430\ x$, где y — содержание масла в процентах, x — показание счетчика (поправка на 29,68 °C), и таблица определения влаги данным методом и по Фишеру.

Г. Мелешкина

51675. Доклад организационной комиссии административно-технического совета Института жиров. Исследования 1955—1956 гг. Часть I. (Almazara experimental del Instituto de la grasa. Informe de la Comisión organizadora correspondiente a la segunda campaña experimental (1955—56) (I) —), Grasas y aceite, 1956, **7**, № 3, 133—146 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Описаны эксперим. маслобойные установки (У) итальянской фирмы Macchine Agricole Industriali Pieralisi, Molinetto, Molinova, разделительные центрифуги Separador Centrífugo Picralisi и De Laval шведской фирмы Aktietbolaget Separator и передвижной насос Bomba de trasiego фирмы Hijo de M. Salvatella. Как и ранее, опытному изучению подвергали оливковые плоды различного происхождения (свежие и несвежие) и анализировали полученные из них разные сорта масел (М). Для каждой системы исследованы выход и качество М. Изучено влияние каждой отдельной операции на качество конечных продуктов. Приведены

таблица общего рабочего баланса процесса и аналитич. данные, полученные для испытуемых М, а также сводная таблица с результатами опытов, проведенных на У разных систем с оливкомыми плодали различного происхождения в сравнении с классич. испанской системой. Система Picralisi при меньшей затрате рабочей силы дает возможность получать М лучшего качества и с большим выходом (благодаря приготовлению более гомогенной пасты и бо́льшему давлению: в системе Picralisi — 156 *кг/см²*, в испанской У — 56 *кг/см²*). У Molinova отличается тем, что размешивание происходит вдвое быстрее. Установлено, что М, отделенные на центрифуге, светлее, чем М, отделенные декантацией. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15852.
И. Гонсалес

51676. **Экстракция масел растворителями. Баго** (Extraction de l'huile par solvant. Bagot Y.), Oléagineux, 1955, 10, № 11, 723—729 (франц.)

51677. **Масло томатных семян. Гиошвили В. Д., Цулукидзе Л. А.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 6—7

Найдено, что в томатных семенах, являющихся отходами (0,5—2,5% от веса томатов) при переработке томатов, содержится 22—25% жирного масла (М) с n_D 1,47807—1,47937, *d* 0,923—0,927, т. заст. 10,4—12,8°, числом омыления 190—192, содержанием (в %): растворимых в воде летучих жирных к-т 1,29—1,95, нерастворимых 0,62—0,77, фосфатидов 0,886, неомыляемых 1,74, каротиноидов 0,94, токоферола 0,112. М содержит 48,4—53,3% линолевой к-ты, 2,5% к-т с тремя двойными связями и ~17,4% насыщ. к-т (из них 1,03 миристиновой, 9,5 пальмитиновой, 5,01 стеариновой, 1,32 арахиновой). Оптимальные условия гидрогенизации: для получения пищевого саломаса (после предварительной щел. рафинации и отбелки асканитом) Cu-Ni-катализатор, в виде углекислых солей в кол-ве 0,025% (на металлич. Ni), 200—205°, длительность 1,4—2 часа, скорость подачи водорода 3 *л/мин*; для получения технич. саломаса: кол-во катализатора 0,05%, 230°, скорость подачи водорода 3 *л/сек*, продолжительность р-ции 1 час. Технич. саломас имеет т. пл. 46°, титр 47°. М можно использовать и непосредственно в виде растительного масла.
Н. Любошиц

51678. **Сравнение рефрактометрического метода и химического метода Гануса для определения йодного числа растительных масел. Бляйм, Кашлей** (Porównanie refraktometrycznej i chemicznej metody Hanusa oznaczania liczby jodowej tłuszczów róślin oleistych. Blaim K., Kaszlej Z.), Roczn. nauk rolniczych, 1954, A68, № 4, 678—680 (польск.)

51679. **Колориметрия растительных масел. Ячини, Карола** (Considerazioni sulla colorimetria degli olii vegetali. Jacini Giovanni, Carola Cesare), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 10, 215—218 (итал.)

51680. **Различие при колориметрических измерениях между оливковым маслом первого прессования и рафинированным оливковым маслом. Карола** (Come distinguere mediante colorimetria un olio di oliva vergine da un olio raffinato. Carola Cesare). Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 10, 219—220 (итал.)

51681. **Применение статистики к исследованиям и контролю в маслобойно-жировой промышленности. Андрюс** (Statistics applied to research and control in the oil and fat industry. Andrews H. P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 664—667 (англ.)

51682. **По поводу содержания масла в эмульсиях «масло в воде», полученных с помощью ультразвука. Пиффо, Мунье, Бланке, Далли, Меньель** (A propos de la richesse des emulsions huile/eau obtenues au moyen d'ultra-sons. Piffault C., Mounier J., Blanquet P., Dallies G., Meyniel G.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1957, 96, № 1, 6—10 (франц.)

Пользуясь аппаратурой, позволяющей получать частоту ультразвука, равную 988, 577, 412 и 288 *кгц*, авторы изучили кинетику образования эмульсий «масло в воде» и содержание в них масла. Определения производились для миндального, оливкового, парафинового и касторового масел. Не удалось установить никакой связи между частотами ультразвука и содержанием масла в эмульсиях. Однако в первые 100 мин. облучения низкие частоты (288 *кгц*) дают эмульсии с наиболее высокой конц-ией масел. Установлено, что для парафинового масла преимущественной является частота в 288 *кгц*.
Л. Михельсон

51683. **Рафинирование растительных масел. Брэдли, Смит** (Vegetable oil refining. Bradley Kevin J., Smith Fred H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 5, 868—875 (англ.)

51684. **Жиры рыб и белки. Стерджис** (Fish oil and proteins. Sturgis Howard O.), South. Fisherman, 1955, 15, № 10, 208, 215—216 (англ.)

51685. **Микроскопические исследования жиров и масел. Хорр** (Microscopy of tats and oils. Hoerr C. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 659—662 (англ.)

51686. **Следы элементов и прогоркание пищевых масел. Вьоке, Поль** (Determinación de elementes trazas en aceitunas de mesa y su salmuera. Vioque A., Pohl F. A.), Grasas y Aceites, 1954, 5, № 3, 111—114 (исп.)

51687. **Отверждение жиров радиоактивным кобальтом. 1. Физиологическое действие кобальта и его применение для каталитического гидрирования. Кауфман, Броуэр** (Fetthärtung mit radioaktivem Kobalt. 1. Die physiologische Wirkung von Kobalt und seine Anwendung zur katalytischen Hydrierung. Kaufmann H. P., Brouër H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 407—411 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 61 назв.
Н. Л.

51688. **Жирные спирты. Хосман** (Vetalcoholen. Hosman B. B. A.), Chem. courant, 1956, 55, № 1763, 14—16 (гол.)

Методы получения жирных спиртов (восстановление эфиров металлич. Na по Буво, гидрированием жирных к-т и др.).
Н. Л.

51689. **Жирные кислоты с разветвленной цепью из бараньего жира. 3. Выделение 16-метилгептадекановой (изо-стеариновой) кислоты. Хансен, Шорленд, Кук** (The branched-chain fatty acids of mutton fat. 3. The isolation of 16-methylheptadecanoic acid (isostearic acid). Hansen R. P., Shorland F. B., Cooke N. J.), Biochem. J., 1956, 64, № 2, 214—216 (англ.)

Бараний жир (сапонификационный эквивалент 286,9, йодное число 46,6, свободных жирных к-т 0,4%, неомыляемых 0,56%), вытопленный из подкожных жировых тканей, превращают в метиловые эфиры и гидрируют при 180°. Из смеси метиловых эфиров низкотемпературной кристаллизацией выделяют фракцию, отвечающую 16-метилгептадекановой к-те, содержащейся в исследованном образце в кол-ве 0,05%. Сообщение 2 см. РЖХимБх, 1955, 14670.
Н. Любошиц

51690. **Очистка высокомолекулярных насыщенных жирных кислот перекристаллизацией их молекулярных соединений с ацетамидом. Мань, Мод, Ско** (Purification of long-chain saturated fatty acids by recrystallization of their molecular compounds with acetamide. Magne Frank C., Mod Robert R.,

Skau Evald L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 3, 127—129 (англ.)

Для получения жирных к-т (ЖК) высокой чистоты применена перекристаллизация из органич. р-рителей мол. соединения (МС) ЖК с ацетамидом. Кристаллизацию МС производили при 25° или 0°; ЖК регенерировали из МС экстракцией ацетамида горячей водой. Для лауриновой и миристиновой к-т наиболее подходящим р-рителем является бензол или смесь бензола с ацетоном (1 : 1). Для пальмитиновой и стеариновой к-т бензол или бензол-ацетон (2 : 1). Перекристаллизацию повторяли 2—3 раза. Подобную процедуру рекомендуют также для получения чистых амидов ЖК. Н. Соловьева

51691. **Новое в области производства маргарина. Кнолленберг** (Neuerungen auf dem Gebiet der Margarine-Herstellung. Knollenberg R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 449—451 (нем.)

51692. **Содержание важнейших жирных кислот в торговом маргарине. Кауфман** (Über den Gehalt von Handelsmargarinen an essentiellen Fettsäuren. Kaufmann H. P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 405—407 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

51693. **Проблемы витаминизации и окраски маргарина. Францке** (Probleme bei der Vitaminisierung und Färbung von Margarine. Franzke Cl.), Chem. Technik, 1955, 7, № 3, 165—168 (нем.)

51694. **Видоизмененный метод спектрофотометрического определения витамина А в маргарине. Лорд, Брэдли** (A modified method for the spectrophotometric determination of vitamin A in margarine. Lord J. W., Bradley P. M., Miss), Analyst, 1955, 80, № 951, 429—441 (англ.)

51695. **Определение яичного желтка в маргарине. Беккер, Клеменс** (Versuche zur quantitativen Erfassung von Eigelb in Margarine. Becker E., Clemens W.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, 100, № 1, 24—35 (нем.)

51696. **Некоторые физические характеристики модифицированного свиного жира. Хорр, Уо** (Some physical characteristics of rearranged lard. Hoerr C. W., Waugh D. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 1, 37—41 (англ.)

51697. **Радиоактивный метод исследования на износ восков для полов. Хейуэрт, Кох, Сурак** (Radioactive method to determine wearing qualities of floor waxes. Haworth Daniel T., Koch John R., Surak John G.), Soap and Chem., Specialties, 1955, 31, № 10, 169, 197 (англ.)

51698. **Производство туалетных мыл высокого качества. Вебер** (Erzeugung einer einwandfreien Toiletteseife. Weber K. L.), Parfum. und Kosmetik, 1955, 36, № 5, 202—203 (нем.)

51699. **Плавающие мыла. Уэлс** (Floating soaps. Wells F. V.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 10, 45—48, 79 (англ.)

51700. **Основные исследовательские работы по детергентам в лабораториях фирмы Thomas Hedley & Co., Ltd (Ньюкасл, Англия).**— (Some basic research for detergent development at Newcastle, Northumberland.—), Chem. Prod., 1957, 20, № 11, 454—456 (англ.)

Краткий обзор изучаемых проблем (теория флуоресценции; адсорбция; пенообразование, новые методы анализа) и фотоснимки применяемого новейшего лабор. оборудования. С. Светов

51701. **Получение поверхностноактивных веществ из алкилнафталинов. Мамедалиев Ю. Г., Ахмедов Ш. Т.,** Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 2, 15—18

51702. **Катионные и амфолитические поверхностноактивные вещества, содержащие полиоксиэтиленовые группы. Комори, Сакакибара, Фудзивара** (Komori Saburo, Sakakibara Seizaburo, Fujiwara Akira), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 908—914 (японск.)

51703. **Синтез детергентов из нафталинового масла. Кунуги, Аракава** (Kunugi Taiseki, Arakawa Hisaichi), Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 1, 16—20 (японск.)

51704. **Приготовление и моющие свойства карбоксиметилксилана. Шморак, Адамс** (The preparation and properties of corboxymethylxylan. Schmorak J., Adams G. A.), Tappi, 1957, 40, № 5, 378-383 (англ.)

Изучено 13 производных карбоксиметилксилана (ПК) со степенью замещения 0,13—0,92, полученных из ксилана бука по способу сушки замораживанием. ПК слегка окрашены, губчатой структуры, растворимы в воде и щелочах, не растворимы в органич. р-рителях. Путем фракционирования установлена полидисперсность ПК и сравнительная гомогенность в зависимости от степени замещения. Степень полимеризации ~ 50. После окисления р-ром периодата не обнаружено дважды замещ. остатков ангидроксилозы. При испытании моющих свойств ПК продукты с высокой степенью замещения адсорбировались хлопком. Д. Кантер

51705. **Стабилизация активного кислорода в моющих и отбеливающих средствах и в средствах для полоскания, содержащих пербораты. Линднер** (Die Stabilisierung des Aktivsauerstoffs in perborathaltigen Wasch-, Bleich- und Spülmitteln. Lindner K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 8, 575—582 (нем., рез. англ., франц., исп.)

51706. **О некоторых причинах повреждений при стирке. Вебер** (Einige Gefahrenquellen beim modernen Waschen in Haushalt und Wäscherei. Weber F.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 11, 712—713 (нем.)

Обсуждается влияние некоторых видов моющих и отбеливающих средств и режима стирки на полноту удаления загрязнений, стойкость ткани и ее краски. Н. Гарденин

51707. **Испытание на металлических полосках торговых образцов четвертичных аммонийных соединений. Влияние различных условий. Гарви** (The strip test applied to commercial quaternary ammonium compounds. The effect of different conditions. Garvie Ellen L.), J. Appl. Bacteriol., 1957, 20, № 2, 175—179 (англ.)

Проведено испытание 8 торговых образцов четвертичных аммонийных соединений на пригодность их в качестве дезинфицирующих средств (Д) на молочных фермах. Испытание состояло в заражении молока, нанесенного на неокрашенную металлич. полоску, суспензией испытуемой бактериальной культуры (*Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*), оставлении полоски на 3 часа в атмосфере контролируемой влажности и обработке затем р-ром Д. Дезинфицирующее действие прекращали добавлением хим. ингибитора. Эффект выражали в процентах выживших бактерий. Образцом для сравнения служил гипохлорит натрия. Установлено, что ни одно из четвертичных аммонийных соединений не было эффективно в использованных конц-иях. А. Вавилова

51708. **Об определении молекулярного веса и температур плавления алкилполиэтиленоксидов. Керен, Рёш** (Über Molekulargewichtsund Schmelzpunktbestimmungen an Alkylpolyaethylenoxyden. Kehren M., Rösch M.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 21, 600—603 (нем.)

Определение мол. веса производилось по методу Раста с заменой камфоры камфеном, имеющим т. пл. 49° и мол. понижение т. пл. 31,08°. Приведены результаты определения мол. веса и т-ры плавления полиэтиленоксидов с различным числом молекул окиси

этилена. Исправленные т-ры плавления нормальных спиртов: C_{10} + 5,5°; C_{12} + 24,4°; C_{14} + 38,6°; C_{16} + 49.6°; C_{18} + 58,8°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 30363.

Ф. Неволин

51709. **Исследование анионактивных веществ, содержащих азот, и катионактивных веществ. III.** Лудовичи (Ricerca dei prodotti anion-attivi azotati e di quelli cation-attivi. III. Ludovici Renato), Fibre e colori, 1955, 5, № 8, 287—290 (итал.)

Схема систематич. анализа анионактивных в-в. Характеристика хим. строения катионактивных в-в. Общая схема их анализа. См. РЖХим, 1957, 34782

И. Фодиман

51710. **Определение анионактивных веществ с помощью хлоргидрата n-толуидина.** **Викбольд** (Fortschritte in der Bestimmung anioneaktiver Substanzen mit p-Toluidinchlorhydrat. Wickbold R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 3, 164—168 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

51711. **Простой лабораторный генератор пены.** Курц (Simple laboratory foam generator. Kurz Philip F.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 10, 77, 79 (англ.)

51712 К. **Химия и технология поверхностноактивных веществ.** **Шварц, Перри.** Перев. с англ. (Chimie et technologie des agents tensio-actifs Schwartz Anthony M., Perry James W., trad. de l'angl., Paris, Dunod, 1955, XVIII. 578 p., ill., 4600 fr.) (франц.)

51713 П. **Способ получения сквалена.** **Ислер, Рюэгг** (Verfahren zur Herstellung von Squalen. Isler Otto, Rüegg Rudolf) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 321517, 29.06.57

Патентуется способ получения чистого сквалена с большим выходом (60%), состоящий в обработке неразогнанного фарнезилгалогенида Li или Na в р-рителе, напр. диэтиловом, пропиловом эфирах, диоксане, тетрагидрофуране. Конденсацию целесообразно проводить при 40°. Т-ры > 80° следует избегать из-за неустойчивости при этой т-ре фарнезилгалогенида. Пример. К смеси 20 *г* неролидола и 25 *мл* сухого петр. эфира (т. кип. 30—60°) в течение 2 час. прибавляют по каплям при —7° 10,6 *г* PBr_3, растворенного в 12 *мл* петр. эфира. Смесь выливают на лед и воду, перемешивают, затем добавляют еще 100 *мл* петр. эфира и трижды промывают водой и 5%-ным р-ром бикарбоната Na. После высушивания над Na_2SO_4 и отгонки р-рителя получают 25,7 *г* фарнезилбромида. Его перемешивают при кипении с 200 *мл* эфира в присутствии 0,80 *г* кусочков Li в атмосфере азота в течение 40 час. После охлаждения массу фильтруют и трижды промывают эфирный р-р водой. Полученный сквален разгоняют в высоком вакууме. Выход 11,15 *г* (60,5%), т. кип. 165—168° 0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,4937; для конденсации вместо 0,8 *г* Li можно применять 2,70 *г* Na.

А. Войцеховская

51714 П. **Получение неполных сложных эфиров многоатомных спиртов.** **Олсоп** (Process for preparing fatty acid partial esters of polyhydric alcohols. Alsop William Godfrey) (Colgate-Palmolive Co.). Пат. США 2744124, 1.05.56

Сложные эфиры многоатомных спиртов с высоким содержанием моноэфиров получают непрерывным способом, пропуская предварительно подогретую до т-ры ~ 250° смесь многоатомного спирта и его полного эфира (в молярном соотношении от 2 : 1 до 10 : 1) через вертикальный аппарат при 200—350° в присутствии щел. катализатора алкоголиза, напр. NaOH. Смесь проходит зону р-ции в течение 3—7 мин. при энергичном перемешивании, осуществляемом посредством системы перегородок и мешалок, затем выходит из нижней части аппарата и быстро охлаждается до ~ 150°. Указанный метод, по сравнению с методом проведения р-ции с периодич. загрузкой, дает более высокие выходы моноглицеридов при меньшей величине отношения спирта к эфиру, в 6—13 раз сокращает время р-ции и не вызывает потемнения продукта. Приведена сравнительная таблица получения моноглицеридов двумя методами, из свиного жира, частично гидрированного растительного масла и гидрированного таллового масла.

В. Красева

51715 П. **Процесс разделения компонентов таллового масла.** **Дейвис, Сперлин** (Tall oil separation process. Davis James W., Spurlin Harold M.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 509696, 1.02.55

Патентуется процесс разделения смеси смоляных и жирных к-т обработкой ее в противотоке смесью органич. р-рителя и водного р-ра щелочи. Щелочь берут в кол-ве, не достаточном для полной нейтр-ции смеси. В этих условиях нейтрализуются жирные к-ты, которые переходят в водно-щелочной р-р, а смоляные к-ты остаются в свободном состоянии и переходят в р-р органич. р-рителя. Полученные р-ры разделяют. Этот процесс можно вести в вертикальной экстракционной колонке с непрерывным извлечением продуктов разделения без добавления каких-либо в-в или с добавлением водно-растворимого низкомолекулярного спирта в целях разрушения эмульсии.

К. Степчков

51716 П. **Способ изготовления мыла, содержащего дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ).** **Беренс** (Sposób wytwarzania mydła zawierającego dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT). Berens Julian) [Główny Instytut Przemysłu Rolnego i Spożywczego]. Польск. пат. 37770, 16.05.55

Для получения мыла (М), содержащего ДДТ или другие инсектициды, к 80 вес. ч. жидкого М, нагретого до 80°, добавляют эмульсию 10 вес. ч. ДДТ в 10 вес. ч. 35%-ного натриевого мерсанола, нагретую до 70°. Смесь перемешивают и охлаждают.

С. Яворовская

51717 П. **Поверхностноактивные вещества.** **Хьюз** (Surface active compounds. Hughes William B.) [Cities Service Oil Co.]. Пат. США 2744115, 1.05.56

Патентуются в-ва типа: $(CH_3)_2$ CH — $C_{10}H_8SO_3$ — — NH (CH_2CH_2OH) — $CH_2OCH(C_6H_{13})$, получаемые

|_________________________|

р-цией приблизительно эквивалентных кол-в альдегида (предпочтительнее гептальдегида) с первичными или вторичными аминоспиртами (предпочтительнее с моноэтаноламином), с последующей нейтр-цией пропилнафталинсульфоновой к-той. Предлагаемое в-во употребляется для быстрого разделения эмульсий «вода в масле» с полным отделением масла, а также в качестве ингредиента более сложных соединений, разрушающих эмульсии. Напр., смесь 114 *г* гептальдегида и 105 *г* диэтаноламина нагревают при ~ 150 до прекращения выделения воды (~ 1 часа); полученный продукт нейтрализуют пропилнафталинсульфоновой к-той по метилоранжу.

А. Вавилова

51718 П. **Способ получения полиалкиленгликолевых эфиров изоциклических соединений.** **Альбрехт** (Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykoläthern isocyclischer Verbindungen. Albrecht Otto) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 932611, 5.09.55

Полиалкиленгликолевые эфиры изоциклич. в-в получают р-цией изоциклич. 6-членных монооксисоединений, содержащих в мета-положении к оксигруппе пентадецильный остаток, по крайней мере с 2 молями α, β-окиси алкилена; в полученный эфир можно также ввести группу, повышающую растворимость в воде. В частности, указано применение 1 моля *м*-пентадецилфенола с 12—20 молями окиси этилена и проведение р-ции в присутствии катализаторов, напр. тонкоизмельченного Na. Получаемые таким образом продук-

ты пригодны в качестве очень хорошего средства для мойки шерсти и в качестве моющих средств.

В. Уфимцев

51719 П. Приготовление эмульгатора, процесс получения и качество эмульсии. Корпосов (Préparation émulsifiable, procédé d'obtention, et émulsion résultante. Korposoff Gustaf). Франц. пат. 1123216, 19.09.56

Патентуется приготовление твердых эмульгаторов, имеющих заданную форму или выпускаемых в виде порошка. Такие продукты состоят (в %) из: 10—85 алкилсульфата, 10—75 буры, 5—35 желатина, 0,5—25 трагаканта, 2—10 консерванта. Подобные продукты готовят смешением по отдельности алкилсульфата с трагакантом и желатина с бурой при $\sim 20^\circ$. Затем обе смеси смешивают друг с другом, нагревают до 50—90°, тщательно перемешивают и охлаждают при $\sim 20^\circ$. Эмульсии готовят растворением 1 вес. ч. данного продукта в 10 вес. ч. воды. Т-ра воды должна быть $\geqslant 20^\circ$ и $\leqslant 60^\circ$.

Ф. Неволин

51720 П. Метод очистки шерсти неионогенными моющими средствами, а также очистка получающихся при этом сточных вод. Кроули (Method of scouring raw wool with nonionic detergents and flocculating the waste effluent with alum. Crowley Thomas N.) [American Chemical Paint Co.]. Пат. США 2762681, 11.09.56

Патентуется способ очистки шерсти неионогенными моющими средствами (можно пользоваться и другими синтетич. моющими средствами), заключающийся в том, что воды, получающиеся после обработки шерсти указанными выше в-вами, поступают в отстойные камеры, куда добавляют заранее рассчитанное кол-во $Al_2(SO_4)_3$ при механич. перемешивании или барботировании воздуха. Загрязнения осаждаются на дно камеры, а осветленная жидкость декантируется или центрифугируется, после чего ее обрабатывают щелочью для удаления избытка растворенного $Al_2(SO_4)_3$. После такой обработки вода может быть либо спущена в водоемы или направлена на повторное использование.

Ф. Неволин

См. также: Изучение японского таллового масла 52325. Факторы, влияющие на содержание линолевой и линоленовой к-т в соевом масле 19467Бх. Глицерин, применение для произ-ва алкидных смол 52149. Глицерин в произ-ве смол 52150. Определение кислотного числа льняного масла 52190. Факторы, влияющие на скорость проникновения р-ров масел в гигроскопич. бумаге 52340. Получение искусствен. волокон из жмыхов масличных растений 52292. Моющие средства, корроз. действие 50722

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

51721. Опыты по очистке сахарной свеклы. Грин (Some experiments on the cleaning of sugar beet. Green H. S.), J. Agric. Engng Res., 1957, **2**, № 3, 209—216 (англ.)

Приводятся результаты опытов по отделению грязи от свеклы, проводившиеся с 1951 г. Национальным инженерным ин-том сельского хозяйства (Англия). Применяли ротационные барабаны и устройства, в которых свекла падала с определенной высоты. Устанавливалась степень очистки от грязи в зависимости от вида почвы, ее влажности и загрязненности свеклы при различном режиме работы очистных устройств. Кроме того, изучали влияние хранения свеклы на степень адгезии грязи со свеклой. Рекомендуется грязь удалять прежде всего при извлечении корней свеклы из земли; полезно хранение свеклы в кучах в поле для подсушивания грязи, значительная часть которой удаляется при механизированной погрузке свеклы в автомашины.

Г. Бенин

51722. Определение величины максимальной откачки сока в ротационных диффузионных аппаратах. Щеголев В. Н., Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 13—17

Для однозаходного ротационного диффузионного аппарата диам. 4,8 *м* составлена номограмма, по которой можно определить максим. величину откачки диффузионного сока в зависимости от кол-ва свекловичной стружки, поступающей в барабан за один оборот.

Г. Бенин

51723. Разделение и определение сахаров в продуктах тростниковосахарного производства. Фостер, Марш (Separation and estimation of sugars in cane products. Foster D. H., Marsh G. H.), Internat. Sugar J., 1958, 60, № 709, 8—9 (англ.)

Для колич. определения сахарозы, фруктозы и глюкозы в мелассе и соке тростниковосахарного произ-ва рекомендуется уточненный авторами хроматографич. метод с применением: круговых хроматограмм, р-рителя в виде смеси бутанол — уксусная к-та — вода в соотношении 4 : 1 : 1, в качестве проявителя спирт. р-ра *n*-анизидинфосфата и элюирования водой вырезанных сегментов при 40°. Цветную р-цию углеводов получают с помощью антрона в серной к-те, а оптич. плотность окрашенных р-ров определяют спектрофотометром при длине волны 625 *мμ*.

Г. Бенин

51724. Изучение красящих веществ с помощью электрофореза. Гросс (Electrophoretic studies on coloured compounds. Gross D.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 708, 339—342 (англ.)

Красящие в-ва в продуктах сахарного произ-ва могут состоять из карамели, меланоидинов и в-в, получающихся при окислении полифенольных соединений. Для разделения и идентификации отдельных групп красящих в-в применяли электрофорез р-ров мелассы или р-ров, приготовленных из выделенных высокоосновным пористым анионитом Decolorite красящих в-в мелассы. Изучалось поведение красящих в-в в широком диапазоне pH, получавшемся за счет применения различных органич. и неорганич. солевых р-ров разной конц-ии. Опыты показали, что с помощью электрофореза можно установить некоторые основные электрич. свойства отдельных групп красящих в-в в мелассе (подвижность, изоэлектрич. точку, константу диссоциации, знак заряда и др.). Высказывается предположение, что при дальнейших исследованиях удастся разделить красящие в-ва в зависимости от их природы (азотсодержащие — типа меланоидинов, безазотистые — типа карамелей или полифенольные) и установить для каждой группы степень окрашенности, способность адсорбироваться различными обесцвечивающими в-вами и др.

Г. Бенин

51725. Быстрый метод определения ионизирующейся золы в мелассе при помощи ионитов. Мукхерджи (A rapid method of estimation of ionisable ash in molasses by ion exchange. Mukherjee S.), Sugar J. 1957, 20, № 6, 10—11 (англ.)

Предлагается применять две последовательно соединенные колонки (диам. 12,5 *мм*, высота 200 *мм*), заполненные 30 *г* сильнокислотного катионита марки «Zeokarb 215», «Duolite C-25», «Zeokarb 225» или «Amberlite JR-120°. Смолы в колонках хорошо регенерируют HCl, отмывают дистил. водой до полного удаления к-ты и через них пропускают 100 *мл* р-ра мелассы с точно установленным содержанием сухих в-в (4—5%) со скоростью 0,2 *мл/мин*. Затем колонки промывают дистил. водой, элюат собирают вместе с про-

мывной водой в колбе на 500 *мл*, из которой отбирают 50 *мл* для титрования 0,1 н. NaOH из микробюретки. Если р-р для титрования получается темным, то с помощью потенциометрич. титрования определяют расход щелочи для доведения р-ции до pH 7. Предварительно необходимо определить кислотность исходной мелассы. Содержание сульфатной золы на 100 *г* абс. сухой мелассы (y) определяют по ф-ле: $y = 0{,}09072x - 1{,}35$, где x — кол-во *мл* нормальной щелочи, пошедшей на титрование. Сравнительные опыты определения золы в мелассе индийских з-дов сульфатным и ионитным методами показали хорошую сходимость результатов. На одно определение требуется 2 часа. Г. Бенин

51726. **Химический контроль на тростниковосахарных заводах Филиппин. Бель-Раймонд** (Chemical control in Philippine cane sugar factories. Bell Raymond Carlos), Sugar News, 1957, **33**, № 9, 437—440 (англ.)

Контроль производится по единообразной методике, опубликованной в официальной инструкции, выпущенной Комитетом по хим. контролю. На ряде же з-дов контроль проводится недостаточно точно и цифры отчетов не всегда отражают фактич. результаты работы. На примере отчетов 2 з-дов о-ва Лузон и 6 з-дов о-ва Визайас показана несостоятельность показателей, характеризующих работу этих з-дов. При проверке отчета одного из з-дов оказалось, что коэф. извлечения сахарозы был 82,31%, а показан 83,71%; потери сахарозы в мелассе показаны в 8,60% к весу сахарозы в тростнике, а фактически, по правильно составленному балансу сахарозы, они должны были быть 10,65%. Общие потери сахарозы показаны в отчете в 16,29% к весу сахарозы в тростнике, а по расчету должны быть 16,69%. Г. Бенин

51727. **Скоростное высокопроизводительное резание сахарной свеклы. Сичевой П. С.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 26—29

На основе опытов, проведенных на 2-м Кубанском сахарном з-де, и соответствующих расчетов делается заключение, что применение ножей системы Сичевого, при котором скорость резания составляет 10—11 *м/сек*, увеличивает производительность свеклорезки и улучшает качество свекловичной стружки. Г. Бенин

51728. **Опыт непрерывной подачи свекловичной стружки в ротационный диффузионный аппарат. Зингель И. Е., Поляков Ю. М.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 33—34

На Краснянском сахарном з-де ошпариватель стружки установили непосредственно под свеклорезками, исключив из схемы грабельный транспортер и автоматич. весы. Такое расположение ошпаривателя обеспечило бесперебойное и непрерывное питание аппарата стружкой и рекомендуется для применения. Г. Бенин

51729. **Выбор типа пресса для отжатия жома. Семенов Н. Н., Найденов А. К.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 21—24

Испытаны прессы 3 конструкций. Установлено, что жомовый пресс, работавший в сезон 1956/57 г. на Пивненковском сахарном з-де, дал наилучшие показатели: производительность 11 000 *ц* жома в сутки, содержание сухих в-в в отпрессованном жоме 10—12%, расход энергии 16—18 *квт*. Пресс имеет стальной корпус толщиной 10 *мм*, переднюю чугунную стенку толщиной 20 *мм*, двухзаходный, дырчатый, чугунный, конусный шнек и стальную трубу диам. 150 *мм* с продольным вырезом, установленную в центре пресса для отвода воды. Недостаток пресса — ручное регулирование степени отжатия жома. Описаны модернизированный горизонтальный пресс в разработке Смелянского машиностроительного з-да и наклонный пресс, предложенный Найденовым и Семеновым. Г. Бенин

51730. **Результаты испытания вакуум-аппаратов второго продукта. Гаряжа В. Т.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 15—20

Испытаны вакуум-аппарат с подвесной камерой полукольцевых элементов нагрева системы Фрембс — Фрейденберг на Гниванском з-де и типовой вакуум-аппарат с подвесной камерой с конич. трубными решетками на сахарном з-де им. Сталина. Лучшие результаты при варке утфеля 2-го продукта получены на з-де им. Сталина: кол-во сваренного утфеля составило 2,1 *ц* на 1 $м^2$ поверхности нагрева, продолжительность варки 315—380 мин., коэф. теплопередачи 180 *ккал/час град* $м^2$ при конечной плотности утфеля 95,0—95,5% сухих в-в и т-ре греющего пара 125°. Представлены графики изменения коэф. теплопередачи, процента кристалла, доброкачественности и сухих в-в патоки и утфеля, коэф. пересыщения по периодам варки. Г. Бенин

51731. **Опыт автоматизации контроля производственных процессов. Рейтман И. Г.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 31

Указаны приборы, установленные на Андрушевском з-де. Подчеркивается необходимость подготовки специалистов по контрольно-измерительным приборам и автоматике. Г. Бенин

51732. **Влияние повышенной дозировки азота на выход и содержание крахмала в картофеле. Фогель** (Einfluß erhöhter Stickstoffgagen auf Ertrag und Stärkegehalt. Vogel Lr), Kartoffelbau, 1958, 9, № 1, Stärkekartoffel, 3, № 1, 2—3 (нем.)

51733. **Соотношения питательных веществ в картофелеводстве, особенно для крахмалистого картофеля. Гофман, Амбергер** (Das Nährstoffverhältnis im Kartoffelbau, insbesondere bei Stärkekartoffeln. Hofmann Ed., Amberger A.), Kartoffelbau, 1958, 9, № 1, 6—8 (нем.)

51734. **Производство картофельного крахмала и сухого питательного корма в общем производственном процессе. Белицкий** (Vereinigung der Herstellung von Kartoffelstärke und Trockenkraftfutter im gemeinsamen Fabrikationsprozeß. Bielicki W.), Stärke, 1957, 9, № 9, 172—175 (нем.; рез. англ.)

Описаны полузаводские опыты одновременного получения из картофеля крахмала (К) и высокопитательного корма на специально сконструированном аппарате — «фракционаторе», перерабатывающем 100 *кг* картофеля в час. Внутри замкнутой призматич. камеры аппарата помещен шнек со щетками, отпрессовывающий картофельную кашку, которую до обработки можно разбавить вдвое водой. К и сок картофеля проходят через сетчатое корыто шнека и собираются внизу камеры. Опыты показали, что степень извлечения К достигает 50% (вместо обычных 85%), а потери сухого в-ва картофеля снижаются до 9,3% (вместо 21,5% при старых методах работы). Но полученный К по цветности и по вязкости клейстера значительно хуже К, получаемых обычным способом, что объясняется высокой конц-ией сока картофеля в аппарате, даже при добавлении к кишке 100% воды. Н. Баканов

51735. **Универсальная установка для упаковки и погрузки крахмала в мешках или насыпью. Майкл, Швандт** (Flexibility for packaging, shipping in bag or bulk. Michael George V., Schwandt Robert), Chem. Process., 1957, 20, № 9, 204—206 (англ.)

Описана автоматизированная установка на новом крахмальном з-де Staley Decatur Ill. для упаковки, транспорта, хранения в складах и погрузки крахмала. Установка состоит из 2 отвешивающих и наполняю-

щих автоматов производительностью в 1 час 600 бумажных многослойных мешков. (по 45,3 *кг*) и обслуживается 1 рабочим (вместо 5). Упакованные мешки сбрасываются на тележки, которые механически перемещаются конвейером в складские помещения или на механизированную погрузку. Указаны фирмы, изготовившие оборудование. Н. Баканов

51736 К. Технология и технохимический контроль крахмало-паточного производства. [Учебник для средних специальных учебных заведений]. **Баканов Н. А., Бурман М. Е., Бычков Б. К., Векслер Б. А., Лукоянов В. И., Малыжев А. А., Милютин А. А.** М., Пищепромиздат, 1957, 403 стр., илл., 8 р. 95 к.

51737 П. Метод использования хлористого цинка, основного карбоната цинка или других основных соединений цинка в качестве средства для обесцвечивания цветных растворов сахара, сиропов, глутамината натрия и т. д. Миура Хикодзиро. Японск. пат. 4766, 3.08.54

На окрашенные щел. нейтр. или слабокислые р-ры сахара, сиропов или глутамината натрия действуют с помощью $ZnCl_2$, основного $ZnCO_3$ или других основных цинковых соединений (напр., Zn_2OCl_2, $Zn(OH)Cl$, Zn_2OSO_4), размешивают (можно при нагревании), обесцвечивают, удаляют осадок цинковых соединений. Этот осадок после обработки к-тами может быть снова использован в данном процессе. Пример. В 0,4 *л* 10%-ного водн. р-ра нерафинированного сахарного песка добавляют Na_2CO_3 до pH 0,8, вводят р-р $ZnCl_2$ в воде, снова добавляют Na_2CO_3 до pH 0,8, помешивают 1 мин., выделяют осадок основного $ZnCO_3$ и одновременно обесцвечивают; р-р фильтруют. Обесцвечивание достигает 80%. В. Гужавин

51738 П. Фракционирование крахмала с помощью щелочноземельной гидроокиси. Кантор, Уиммер (Alkaline earth hydroxide fractionation of starch. Cantor Sidney M., Wimmer Ernest L.) [The American Sugar Refining Co.]. Пат. США 2779692, 29.01.57

Разбавленную суспензию, содержащую 2—5% крахмала (К), после превращения в клейстер обрабатывают гидроокисью щел.-зем. металла, в результате чего образуются нерастворимые гидроокисные комплексы этого металла с амилозой и амилопектином. Получившийся осадок отделяют, суспендируют в воде и в 2 приема обрабатывают к-той, переводя первый раз в р-р амилозу, после отделения которой, при вторичной обработке к-той, получают в растворимой форме амилопектин. Из р-ров фракции К выделяют осаждением. В качестве гидроокиси щел.-зем. металла используют $Ca(OH)_2$, полученный in situ путем смешивания $CaCl_2$ и NaOH. Пример. 2,5%-ную суспензию обезжиренного кукурузного К нагревают под давл. 1 *ати* (125°) 3 часа. 1000 ч. смеси после охлаждения до 35° смешивают с 50 ч. 3 *М* р-ра $CaCl_2$ и 68 ч. 1 н. р-ра NaOH. Образовавшийся осадок отделяют центрифугированием и выдерживают 16 час. при 25°. Процесс получения и выдержки осадка должен протекать при pH 12,5. Осадок затем суспендируют в 400 ч. воды и добавляют к нему 6 ч. 1 н. р-ра HCl при перемешивании в течение 1,5 часа. Получившийся р-р отделяют центрифугированием, сатурируют CO_2-газом до pH 8,5, вновь центрифугируют и из р-ра выделяют амилозу равным объемом 2-пропанола. Осадок, содержащий комплекс амилопектина, суспендируют в воде, обрабатывают 1 н. р-ром HCl и из получившегося р-ра амилопектин осаждают 2-пропаналом. Для получения чистых фракций К их р-ры перед осаждением должны быть деминерализованы на ионообменниках. По описанному примеру было выделено 4,8 ч. амилозы и 20 ч. амилопектина в сухом виде. Н. Баканов

51739 П. Карбонат крахмала. Опи (Starch corbonate. Opie Joseph W.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2767171, 16.10.56

Сложный эфир угольной к-ты немодифицированного крахмала, имеющий в молекуле от 0,05 до 0,2 карбонатных групп на единицу глюкозы, получают путем обработки крахмала этилен- или пропилен-карбонатами при пониженном давлении и при 100°—140°, но ниже т-ры разрушения крахмала. Получающиеся при этом этилен или пропиленгликоли удаляются дистилляцией. Пример. 100 ч. пшеничного крахмала и 210 ч. плавленного этиленкарбоната смешивают в 3-горловом сосуде, снабженном мешалкой, дистилляционной колонной и присоединенном к вакууму. Под вакуумом сосуд нагревают сначала до 50°, а затем до 140°. Образующийся этилен-гликоль, кипящий при 116°/27 *мм* рт. ст., отгоняют до конца и при 140° р-цию прекращают. Получившийся осадок отфильтровывают в горячем состоянии, промывают дважды водой и один раз метанолом и сушат на воздухе 24 часа. Выход сухого продукта 95 *г*. Такого же характера продукт получается и при обработке крахмала эквивалентным кол-вом пропиленкарбоната. Эфир крахмала применяется как хирургич. пудра. Н. Баканов

51740 П. Способ получения галактуроновой кислоты. Паклен, Желли (Procédé de fabrication de l'acide galacturonique. Paquelin Jean, Gelly Hubert [Labs Vlevenot]. Франц. пат. 1122454, 7.09.56

Патентуется способ получения галактуроновой к-ты (I) действием фермента (Ф) (из группы пектаз и пектолаз) на пектиновые в-ва (ПВ) естественного происхождения (напр., свекольную мезгу или яблочные выжимки, причем в этом случае ПВ предварительно кипятят 1 час для ускорения действия Ф) или на технич. ПВ, очищенные ионообменными смолами от сульфитов, сульфатов и антисептиков; после действия Ф жидкость пропускают через катиониты, р-р нейтрализуют (напр., $Ca(OH)_2$ или ее смесью с Na_2CO_3 или с NaOH), осадок соли I растворяют и пропускают через катионит и получают р-р чистой I. Патентуется также получаемая I. Пример. 100 *кг* свекольной мезги кипятят 1 час, охлаждают, прибавляют 500 *г* Ф и 0,3 *л* толуола (для устранения пены) при 20°. Через 5 дней жидкость отделяют, получая 80 *л*, которые пропускают через 10 *кг* катионной смолы, напр. (Amberlite IR 100, Déacidite 50, или Cecathion H 60), и получают р-р I с pH 3—4; р-р нейтрализуют эквимолекулярным кол-вом $Ca(OH)_2$ и NaOH, сгущают и через несколько дней получают осадок Ca-Na-соли I; соль высушивают, растворяют в кипящей воде, пропускают через 5 *л* одной из указанных выше смол и получают р-р I с pH ~ 2, из которого кристаллизуют I или применяют р-р как таковой. Ю. Вендельштейн

51741 П. Метод и аппаратура для разделения высокостабильных суспензий (в производстве альгинатов). Саддингтон, Колман (Apparatus for resolving highly stable suspensions. Saddington Arthur W., Coleman Spencer A.). Пат. США 2742422, 17.04.56

В процессе переработки водорослей в непрерывном осветлении р-ра альгината натрия из вязкой суспензии (С) продуктов варки целлюлозы комбинируют аэрофлотацию и седиментацию по следующей схеме. Первичную С смешивают с потоком разб. вторичного р-ра, возвращающегося из осветлителя, и подают в хранилище, откуда С забирают насосом, дополнительно разбавляют вторичным р-ром и подают в напорный бак. Из бака суспензия самотеком поступает в аэратор. Вязкость суспензии поддерживается автоматически в пределах ±1 *спуаз* с помощью вискозиметра,

связанного с клапаном, регулирующим приток свежей воды. В аэраторе С посредством многоступенчатого турбинного насоса засасывается из приемного резервуара и, обогащаясь пузырьками воздуха, подается в напорную камеру, из которой С через буферную камеру, ловушку, регулировочное устройство поступает в осветлитель, где С разделяется на: 1) осветленный конц. р-р альгината натрия, содержащий 0—25% целлюлозы; 2) верхний шлам, выделенный аэрофлотацией и 3) нижний шлам, полученный седиментацией. Оба шлама, содержащие от 75 до 100% исходной целлюлозы, соединяются и направляются во вторичный аэратор, где смешиваются со свежей водой и, обогащаясь пузырьками воздуха, поступают через распределитель во вторичный осветлитель, а из него осветленный р-р подается на смешение с первичной суспензией. Дана схема процесса. Ю. Скорецкий

См. также: Колориметрич. метод колич. определения углеводов 50066. Разделение лактонов и восстанавливающих сахаров 50464. Определение сахаров в отработанных сульфитных щелоках 52335. Дисахариды камеди *Spondias cytheria* 19447Бх. Сточные воды от произ-ва картофельного крахмала 50779

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

51742. **Оценка пленчатых дрожжей по количеству образованных летучих кислот. Виндиш** (Über die Bildung von flüchtigen Säuren als Merkmal von Kahmhefen. Windisch Siegfried), Branntweinwirtschaft, 1958, 80, № 2, 21—22 (нем.)

Методом культивирования дрожжей на питательных средах (J. Inst. Brew., 1950, 56, 183) с добавлением 2%, а затем 5% этанола были выявлены кол-ва летучих к-т, образуемые 13 штаммами *Candida mycoderma*, 4 штаммами *Pichia membranaefaciens* и 4 штаммами *Candida Krusel*. Исследованные штаммы образуют 0,12—2,736 *г/л* летучих к-т. Г. Ошмян

51743. **Сушка дрожжей с сохранением их активности. Коларж** (Sušení vitálního droždí. Kolář Stanislav), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 11, 253—259 (чешск.)

Рассмотрены принятые в ряде стран способы и режимы сушки пекарских дрожжей. Изложены результаты лабор. и полузаводских опытов по вакуумной сушке, тепловоздушной с продольным течением воздуха, сушке с продувкой слоя дрожжей и сушке в барабанной сушилке. Приведены схемы установок. Вакуумная сушка неэкономична и сложна в обслуживании; продолжительность сушки 4—5 час., так же как и тепловоздушной, недостаток которой заключается еще и в том, что слой дрожжей должен быть тонким. Наиболее целесообразной признана сушка с продувкой слоя дрожжей, при этом длительность сушки сокращается на ~ 80%, высота слоя дрожжей до 50 *мм*. Подвергающиеся сушке прессованные дрожжи должны быть здоровыми, активными и обладать высокой стойкостью. Для сокращения длительности сушки и разрешения некоторых проблем сушки необходимо вывести более теплостойкие виды дрожжей. Э. Т.

51744. **Аппарат для автоматического пеногашения. Шмускович А. М.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 9, 44—46

Описаны варианты сконструированных на Московском дрожжевом з-де аппаратов для автоматич. пеногашения с рациональным использованием пеногасителя. Приведено 6 рис. Г. Н.

51745. **Окисление сульфитов как метод измерения эффективности аэрации. Шулц, Гейден** (Sulfite oxidation as a measure of aeration effectiveness. Schultz Jerome S., Gaden Elmer L., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2209—2212 (англ.)

Описан метод оценки эффективности аэрации, основанный на определении понижения конц-ии сульфита при окислении его поглощаемым O_2. Установлено, что сульфитный метод вполне пригоден для сравнения поглощения O_2 в разных участках бродильных емкостей. Н. Простосердова

51746. **Разработка контрольного метода определения содержания сбраживаемых веществ в сырье спиртового производства. Рухлядева А. П., Грачева И. М.**, Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 47—58

Разработана конструкция аппарата (А) для проведения бродильной пробы. А состоит из резервуара с рубашкой, мешалки с приводом, расширителя, колонны, дефлегматора, холодильника и приемного сосуда. А пригоден для проведения подготовки зерна к брожению, брожения и отгонки спирта в одном А в стандартных условиях и получения спирта конц-ией 20%. Разработан режим лабор. сбраживания в А. Показано, что разработанный метод позволяет достаточно точно определять крахмалистость муки. Г. Новоселова

51747. **Производство спирта из крахмалистого сырья с помощью глубинных культур плесневых грибов. I. Отбор штаммов плесневых грибов и среды для получения амилаз глубинных культур. Чэнь Тао-шэн, Лян Тянь-си, Ху Сюэ-чжи, Лу Юн-сюнь, Хуан Вэнь-тао** (Chen T. S., Liang T. S., Hu S. C., et al), Хуасюэ шицзе, 1957, № 9, 385—390 (кит.; рез англ.)

Испытаны α-амилаза, мальтаза и действующая на остаточный декстрин декстриназа плесневых грибов. На основании 10 опытов сделаны следующие выводы. *Asp. oryzae* № 7 обладает наибольшим разжижающим действием, но выход спирта при использовании этой плесени наименьший. Не найдено прямой зависимости между активностью α-амилазы и выходом спирта. По мальтазной активности *Asp. oryzae* № 7, значительно слабее других плесеней, напр. *Asp. niger*, и дает выход спирта на 20% меньший. Чем выше активность мальтазы, тем выше выход спирта. Декстриназная активность связана прямой зависимостью с осахаривающей способностью. Расы *Asp. niger* № 2, и NRRL 330 наиболее пригодны для произ-ва спирта глубинным способом. Наилучшей признана среда, содержащая (в %): кукурузы 5, рисовых отрубей 1, пшеничных отрубей 1,5. Следующей за ней по пригодности признана среда, содержащая (в %): молотого сухого картофеля 8, $NaNO_3$ 0,3, 37%-ной HCl 0,1%. А. Кононов

51748. **Переработка муки на спирт. Мищак** (Przerób mąki na spirytus. Miszczak Wiktor), Przem. rolny PGR, 1957, 2, № 8, 16—19 (польск.)

Приведены практич. указания по приготовлению заторов из муки. Заводская проверка выявила преимущество способа переработки муки в разварнике, который обеспечивает, при остальных равных условиях, отброд зрелой бражки 0,9—1,2° вместо 1,3—1,5° при переработке муки непосредственно в заторном чане. Г. Ошмян

51749. **Пенистое брожение и методы борьбы с ним. Брудзинский** (W sprawie fermentacji pienistej i metod jej zwalczania. Brudzyński A.), Przem. rolny PYR, 1957, 2, № 6, 13—14 (польск.)

Пенистое брожение картофельных заторов обусловлено качеством сырья и свойствами использованных для брожения дрожжей. Помимо подбора соответствующих рас дрожжей, в случае пенистого брожения рекомендуется: при разваривании повысить давление, увеличить продолжительность разваривания или спус-

тить соковую воду картофеля в канализацию, освободившись тем самым от части амидов и аминокислот картофеля; при осахаривании задавать последнюю треть солода только после охлаждения затора до 25°, что несколько замедляет размножение дрожжей и снижает активность последних в период главного брожения; при приготовлении дрожжей повысить кислотность среды до 2—2,5°, а отброд зрелых дрожжей довести до 3,5—4° Баллинга, при брожении применять пеногасящие в-ва. Г. Ошмян

51750. Получение побочных продуктов при переработке патоки. Скирстымонский А. И., Спирт. пром-сть, 1957, № 8, 7—9

Описана схема комплексной переработки патоки с получением кроме спирта CO_2, хлобопекарных дрожжей, глицерина, глутаминовой к-ты, бетаина и сжиганием гудрона с утилизацией тепла и бардяной золы. Г. Н.

51751. Изучение методов производства спирта из патоки. Влияние серы на сбраживание патоки и образование глицерина. Ситидзи, Сонода, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 5, 14—20 (японск.)

Установлено, что патока, кроме свободного SO_2, содержит сульфаты и незначительное кол-во сульфитов. Изучено влияние этих в-в на образование глицерина в процессе произ-ва спирта. Ким Су Ен

51752. Эбуллиоскопическое определение спирта по методу Маллиганда. Скала (Stanovenie alkoholu ebulioskopom podľa Malliganda. Skála C. Vlastislav), Vinařství, 1958, 51, № 1, 12 (словацк.)

Описаны конструкция эбуллиоскопа Маллиганда и способ пользования им для определения содержания спирта в вине без предварительной перегонки его. Г. Ошмян

51753. Определение концентрации спиртовых растворов методом диэлектрической постоянной. Шульман М. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 42—45

Разработан метод определения конц-ии водн. р-ров этанола путем измерения диэлектрич. постоянной с помощью компенсационного емкостного моста. Калибрование шкалы конденсатора производят по водн. р-рам спирта известной конц-ии. Приведена схема компенсационного емкостного моста. Г. Новоселова

51754. Пневматическая установка для перемещения сухой барды на Петровском спиртовом заводе. Коробов М. М., Николайчук И. М., Спирт. пром-сть, 1957, № 8, 22

Описана нагнетательная транспортная установка для перемещения сухой барды влажностью 10% из бардосушильного цеха в склады. Производительность установки 4000 *кг/час*, длина воздухопровода 56 *м*, диам. 270 *мм*. Для нагнетания воздуха использована воздуходувка серии Н-1847 типа Н-3 производительностью 4000 *м³/час*. Полный напор, создаваемый воздуходувкой, 3000 *мм* водн. ст. Скорость воздуха в пневмопроводе 22 *м/сек*, к. п. д. установки 0,35. Для перемещения отрубей и муки скорость воздуха 18—20 *м/сек*. Г. Н.

51755. Изучение метанового брожения отходов спиртового производства. 2. Влияние концентрации среды на ход брожения. Оно, Танака, Киёфуру. 3. Температурные условия. Оно, Танака, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 3, 4—8; № 12, 35—39 (японск.)

Установлено, что выход метана повышается с повышением конц-ии среды. Оптимальная т-ра метанового брожения 36—38°. Ким Су Ен

51756. Изменение содержания углеводов в барде сакэ в процессе ее хранения. Кодзима, Наканиси (Kojima Misao, Nakanishi Morio), Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1957, 35, № 8, 300—303, 27 (японск.; рез. англ.)

При хранении барды сакэ уменьшается содержание в ней крахмала, непосредственно редуцирующих сахаров и глюкозы и почти не изменяется содержание декстрина и мальтозы. В качестве свободных сахаров барда содержит глюкозу, мальтозу и неидентифицированный сахар и в качестве связанных сахаров — глюкозу и другой неидентифицированный сахар. Из резюме авторов

51757. Изменения содержания аминов и аминокислот в ходе производства сакэ путем брожения. III. Определение аминокислот в различных видах сакэ. Умэцу, Танака (Umetsu Masahiro, Tanaka Yomi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 10, 391—394, 36 (японск. рез. англ.)

Установлено, что во всех видах сакэ общее кол-во аминокислот в ~10 раз превышает кол-во аминного азота и в 8,4—10,6 кол-во азота, определяемого формольным титрованием. Содержание аспарагиновой и глутаминовой к-т, серина, глицина, лейцина и пролина значительно возрастает в результате кислотного гидролиза. Различные виды сакэ сходны по аминокислотному составу. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 34137. Резюме авторов

51758. Исследование изменений содержания аминокислот в ходе производства сакэ. 2. О содержании серина. Тарамото, Йосино, Хасита, Сэки, Мори, Ватанабэ (Studies on the quantitative changes of amino acids in the process of sake-brewing. 2. On the amount of serine. Teramoto Shiro, Yoshino Daisuke, Hashita Wataru, Seki Fumihiko, Mori Taro, Watanabe Kazuo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 9, 350—353, 32 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что содержание серина в бражке сакэ возрастает в ходе брожения, так как серин легко освобождается по мере расщепления растворимых азотистых в-в. Сообщ. 1 см. РЖХим, 1957, 43148. Г. Ошмян

51759. Определение катионов, добавленных в виски. X. Спектрофотометрическое определение цинка. Нелсон, Про (Determination of added distinctive cations in whisky. X. Spectrophotometric determination of zinc. Nelson Raymond A., Pro Maynard J.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 4, 1100—1103 (англ.)

К 5 *мл* виски добавляют 15 *мл* ацетатного буфера с рН ~4,5 (82 *г* ацетата натрия и 62 *мл* 99,5%-ной уксусной к-ты растворяют в 1500 *мл* воды и для удаления следов тяжелых металлов встряхивают с р-ром дитизона, приготовленным растворением 10 *мг* дифенилтиокарбазона в 1 *мл* CCl_4) и 2 *мл* тиосульфата натрия (25 *г* в 100 *мл* воды). Смесь встряхивают, смешивают с 10 *мл* р-ра дитизона, встряхивают 2 мин. и оставляют на 10 мин., дважды повторяют встряхивание и отстаивание и, отделив слой р-рителя, измеряют его светопоглощение при ~540 *mμ* спектрофотометром Бекмана модель DU. Стандартный р-р должен содержать 1 *мг/л* цинка. Определению не мешает присутствие других ионов. Метод позволяет определять ~1 *мг/л* цинка с отклонением ±0,07 *мг/л*. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 48393 Г. Новоселова

51760. Об определении содержания плодовых соков в ликерах. Бенк (Zur Nachweis des Fruchtsaftgehaltes in Fruchtsaftlikören. Benk E.), Alkohol-Ind., 1957, 70, № 19, 464—466 (нем.)

Показатели содержания в ликере (Л) сахаров, декстринов, экстракта, к-т, золы и P_2O_5 не могут служить критерием для качеств. оценки и расчета содержания соков (С) в Л, поскольку перечисленные в-ва могут попасть в состав Л не только с С. Более надежные ре-

зультаты получены определением содержания в Л аминокислот (формольное число), а также в-в, окисляемых хлорамином в определенных условиях (Tillmans, Hollatz, Zeitschr. Untersuch. der Lebensmitt., 1929, 57, 501). Хлораминное число определяют в Л после предварительного отгона спирта. Содержание С в анализируемых Л высчитывается по ф-ле $a = (100b)/c$, где a — содержание С в Л в %; b — показатель формольного или хлораминного числа для 10 *мл* Л; c — показатель формольного или хлораминного числа для 10 *мл* С, входящих в состав анализируемого Л. Приведены ориентировочные показатели формольного и хлораминного чисел для разных С. Г. Ошмян

51761. **Исследование нового способа получения безводного вторичного бутанола из его водных растворов.** Таран (Studiul unui nou procedeu de obţinere a alcoolului butilic secundar anhidru din soluţii apoase. Taran C.), Rev. chim., 1957, 8, № 10, 670—672 (рум.)

Метод основан на образовании богатого и бедного бутанолом (I) слоев путем добавления р-ра $CaCl_2$ в обезвоживаемый водн. р-р I. При последующей раздельной перегонке слоев образуются азеотропные смеси, которые уносят с собой остатки воды из богатого I слоя и остатки I из бедного I слоя. Описан способ непрерывного произ-ва безводн. I на установке, состоящей из экстрактора (Э) и двух перегонных колонн (К1 и К2). В верхнюю зону цилиндрич. Э, снабженного мешалкой, непрерывно поступает р-р $CaCl_2$, который смешивается с поступающим в нижнюю зону Э водн. р-ром I. Богатый I слой из верхней части Э поступает в испаритель К1, откуда спирт. пары направляются в среднюю часть К1, а водн. р-р $CaCl_2$ возвращается в Э. Выделяемая из К1 азеотропная смесь возвращается в Э совместно с потоком водн. I, а безводн. I отводится из основания К1 в приемник готовой продукции после предварительного охлаждения. Бедный I слой из нижней части Э поступает в испаритель К2, откуда спирт. пары направляются в среднюю часть К2, а водн. р-р $CaCl_2$ возвращается в Э. Выделяемая из К2 азеотропная смесь возвращается в Э, а свободная от I и $CaCl_2$ вода отводится в канализацию. Р-р $CaCl_2$ работает в замкнутом цикле, а из установки отбираются только безводн. I и вода. Приведены схема установки, кривые равновесия фаз системы I — вода — $CaCl_2$, а также графич. расчет перегонки с учетом показателей равновесия систем азеотроп — I и азеотроп — вода. Г. Ошмян

51762. **Производство молочной кислоты в Югославии.** Крайован, Маутнер (Proizvodnja mliječne kiseline u Jugoslaviji. Krajovan Vojislav, Mautner Mihajlo), Kemija u industriji, 1957, 6, № 2, 44—50 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Разработана технология произ-ва молочной к-ты из свеклосахарной мелассы путем брожения с помощью *Lactobacillus Delbrücki*. Длительность брожения уменьшена с 5 до 1 дня применением стимуляторов роста и термолабильных в-в, содержащихся в солодовых ростках. Г. Н.

51763. **Использование растворимых азотистых соединений уксуса для установления его натуральности.** Мекка (Le sostanze azotate solubili negli aceti quale mezzo di riconoscimento degli aceti di fermentazione. Mecca Franco), Chimica e industria, 1958, 40, № 1, 20—22 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В различных пробах винного уксуса найдено 150—230 *мг/л* азота гуанидина (в пересчете на внутренний ангидрид монометилгуанидинуксусной к-ты (I)) при кислотности 5% (в пересчете на уксусную к-ту), пробы с кислотностью > 5% имели пропорционально повышенное содержание азота гуанидина. I образуется в процессе обмена в-в уксуснокислых бактерий и по содержанию его можно судить о натуральности уксуса и выявить добавление к нему синтетич. уксуса. Для определения азота гуанидина 1 *мл* уксуса упаривают досуха, обрабатывают остаток 4—5 каплями воды, добавляют 0,2 *мл* 1,2%-ного р-ра пикриновой к-ты и 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, оставляют на 30 мин., переносят в мерную колбочку, доводят объем дистил. водой до 25 *мл* и фотоколориметрируют при λ 500 *мμ* не позже чем через 3 часа (во избежание изменения оптич. плотности). Проводят параллельное определение без уксуса. Г. Новоселова

51764. **Об улучшении качества пивоваренного ячменя.** Квасеборский (Jak zwiększyć towarowość jęczmienia browarnego? (Artykuł dyskusyjny). Kwasieborski Stanisław), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 9, 8—10, 15 (польск.)

51765. **Опыты соложения по Кропффу.** Богачек (Zkušenosti se sladováním podle Kropffa. Boháček Rudolf), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 10, 222 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приведены технологич. показатели солодоращения с применением камер Кропффа для окончательного растворения. С внедрением этих камер увеличивается производственная мощность токовых солодовен, улучшается организация произ-ва и возможность его механизации. А. Емельянов

51766. **Об образовании меланоидинов.** Кнорр (Zum gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Melanoidinbildung Knorr Fritz), Brauwissenschaft, 1958, № 2, 28—31 (нем.)

Обзор, в котором рассмотрены примеры участия отдельных в-в в р-ции потемнения, в частности значение меланоидинов при изготовлении пивоваренного солода. Библ. 11 назв. А. Е.

51767. **Определение остатков димефокса в хмеле.** Филд, Лос (The determination of dimefox residues in hops. Field K., Laws E. Q.), Analyst, 1957, 82, № 979, 667—671 (англ.)

Количественное определение димефокса (I) $[N(CH_3)_2]_2POF$, применяемого в качестве инсектицида, основано на экстрагировании и хроматографич. выделении его и колориметрич. определении Р (Martin J. B., Doty D. M., Analyt. Chem., 1949, 21, 965). 10 *г* пробы мацерируют 10 мин. с 100 *мл* CH_3OH (II) и оставляют на ночь. Р-р фильтруют, остаток промывают 50 *мл* II, фильтрат встряхивают с 100 *мл* петр. эф. (т. кип. 40—60°), 200 *мл* воды, охлажденной льдом, и небольшим кол-вом NaCl. Из водно-метанолового слоя I экстрагируют $CHCl_3$ (III) (5 раз по 50 *мл*), отгоняют III, растворяют остаток в эфире, р-р упаривают досуха и опять растворяют остаток в 50 *мл* эфира. Р-р пропускают через хроматографич. колонку (длина 15 *см*, диам. 1,5 *см*), содержащую 5 *г* MgO. I элюируют 100 *мл* эфира, из элюата отгоняют эфир и остаток немедленно растворяют в 10 *мл* воды. Р-р смешивают с 4 *мл* 1 н. $HClO_4$, оставляют на 20 мин. при 25 ± 2° и трижды экстрагируют III (по 15 *мл*). Водн. слой упаривают почти досуха с 0,5 *мл* конц. соляной к-ты (IV) и 1 *мл* конц. HNO_3, к остатку прибавляют несколько *мл* воды и вновь упаривают. К остатку прибавляют несколько *мл* воды и конц. NH_4OH (V) и кипятят р-р до удаления V. Охлажд. р-р переносят в делительную воронку, прибавляют 3 *мл* р-ра NH_4-молибдата (50 *г* растворяют в 400 *мл* 10 н. H_2SO_4 (VI) и разбавляют водой до 1 *л*), дополняют водой до 13 *мл* и взбалтывают 30 сек. с 10 *мл* смеси изобутанол-C_6H_6 (1 : 1). Верхний слой промывают 5 *мл* 1 н. VI, затем 15 *мл* р-ра $SnCl_2$ (VII), разбавляют спирт. р-ром VI (смесь 5 *мл* конц. VI с 245 *мл* абс. сп.) до 10 *мл* и фотометрируют при 730 *мμ*. Стандартные р-ры содержат 0—5 γ 1/*мл*. Для приготовления р-ра VII растворяют 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 25 *мл* конц. IV и разбав-

ляют в 200 раз 1 н. р-ром VI. При кол-вах I < 5 γ описанным методом находят ~90% присутствующего I.
Н. Туркевич

51768. **Проверка технологической ценности низовых пивных дрожжей в лабораторных опытах брожения.** **Заринь П. Я.**, Latv. lauksaimniecíbas akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1957, вып. 6, 479—484

Главное брожение 500 *мл* сусла проводят в стеклянных цилиндрах (высота 75 *см*, внутренний диам. 3,2 *см*), закупоренных с нижнего конца (при открытом главном брожении) или с обоих концов (при закрытом брожении). Ход брожения контролируют рефрактометром, степень сбраживания (по содержанию спирта и экстракта) — пикнометром. Дображивание проводят в бутылках (0,3 *л*) или в тех же цилиндрах.
А. Емельянов

51769. *Acetobacter alcoholophilus* N.SP.— **новый вид, выделенный из выдержанного пива. Козулис, Парсонс** (*Acetobacter alcoholophilus* N.SP.— a new species isolated from storage beer. Kozulis J. A., Parsons R. H.), J. Inst. Brew., 1958, **64**, № 1, 47—50 (англ.)

Описан грамотрицательный организм, изолированный из эля. В аэробных условиях он вызывает уксуснокислое брожение спирта; при уменьшении O_2 его рост сопровождается образованием ацетальдегида, придающего пиву фруктовый запах. А. Емельянов

51770. **Значение холода в солодовенном и пивоваренном производствах. Хельд** (Die Bedeutung der Kälte für die Malz- und Bierherstellung. Held G.), Brauer und Mälzer, 1958, **11**, № 3, 3—6 (нем.)

51771. **Краткий обзор теоретических основ виноделия. Гейсс** (Naturwissenschaftliche Wanderung durch den Weinkeller. Geiß Wilhelm), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, **93**, № 36, 710, 712, 714 (нем.)

Рассмотрены вопросы образования сахара и к-т в ягоде винограда, микрофлора сусла и вина, свойства сахаров сусла, дробление и прессование, методы определения уд. веса сусла. Е. Датунашвили

51772. **Основные компоненты вин, изготовляемых в Риохе (северная Испания). Марека-Кортес, Диес-де-Бетанкур** (Algunos componentes fundamentales de los vinos de Rioja. Mareca Cortés I., Diez de Bethencourt C.), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 1, 25—31 (исп.)

На многочисленных образцах белых и красных вин изучено содержание в винах глицерина (I), молочной (II) и уксусной (III) к-т и общих к-т и динамика их образования в процессе выдержки. Конц-ия I в белых и красных винах каждого погреба колеблется в определенных пределах. В каждом погребе свои конц-ии и характерные колебания. Практически содержание I в белых и красных винах одинаково. Колебания в содержании I в винах разных урожаев является следствием влияния различных условий. Нет заметных различий между белыми и красными винами в содержании II (в среднем 20 *г-экв/л*). Все вина имеют малую начальную конц-ию III, образовавшейся при брожении, с течением времени содержание III слегка и постепенно увеличивается. Наблюдается в общем постоянство или незначительное уменьшение содержания к-т и постоянство pH (белых вин 3,0—3,5, красных 3,0—4,0, большинство красных вин имеет pH > 3,5). Г. Логинова

51773. **Применение железобетонных резервуаров для выбраживания белых столовых и шампанских виноматериалов. Нилов В. И., Жданович Г. А., Валуйко Г. Г.**, Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 2, 3—10

Описана конструкция бродильных резервуаров, обеспечивающая возможность применения искусств. охлаждения при брожении и нормального проведения процесса выбраживания и хранения вин. Рассмотрены достоинства и недостатки бродильных резервуаров. Приведены оптимальные режимы отстоя сусла и брожения в крупных резервуарах, дающие виноматериалы, не уступающие по качеству выброженным в бочках. Г. Н.

51774. **Применение в виноделии активаторов спиртового брожения. Гарберольо** (Studio sull'azione di un attivante della fermentazione alcoolica dei vini. Garberoglio A.), Enotecnico, 1957, **8**, № 3, 3, 5 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

См. также РЖХим, 1958, 2864.

51775. **Фильтрация густых дрожжей на пресс-фильтрах. Афанасьев В. А.** (Филтраря дрождиилор десе пе тяск-филтре. Афанасьев В. А.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 6, 43—44 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 6, 44—45

Густые винные дрожжи содержат ~75% жидкости; прессованием из них можно получить ~50% вина. Необходимо выделять из них вино как можно быстрее и полнее. Декантацию и прессование проводить в течение 2 недель после переливки, устраняя контакт дрожжей с воздухом, напр. окуриванием. Остаток после прессования содержит (в %): солей винной к-ты 25—35, дрожжей 35—45, органич. загрязнений 30—40%. Прессованием на фильтрпрессах до наступления тепла получают вино, по качеству не уступающее вину, от которого оно происходит. Г. Н.

51776. **Понижение кислотности вина с помощью ионообменников, удаление серной кислоты. Бёрингер** (Großversuche mit Anionenaustauschern zur Säureverminderung, insbesondere zur Verminderung der Schwefelsäure im Wein. Böhringer P.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, **93**, № 35, 688, 690, 691 (нем.)

Для понижения кислотности вина при помощи ионита леватит М I оптимальной является доза 5—15 *г/л*; меньшие дозы не эффективны, большие сильно изменяют хим. состав вина. Сильные к-ты, напр. H_2SO_4, удаляют 2-кратным добавлением 5 *г/л* при перемешивании. Для снижения кол-ва слабых к-т (винной, яблочной) добавляют 10—15 *г/л* одновременно. Для уменьшения содержания яблочной к-ты вначале понижают кол-во винной к-ты добавлением $CaCO_3$ и затем добавляют ионит при тщательном перемешивании, так как он тяжел и быстро оседается. Е. Датунашвили

51777. **Осадок битартрата калия в винах типа Марсала. Кастелли** (Il precipitato di bitartrato potassico nei vini marsala. Castelli Francesco), Enotecnico, 1957, **8**, № 6, 3 (итал.)

Обсужден вопрос об удалении винного камня из вина путем охлаждения. Необходимо быстрое охлаждение до т-ры, близкой к точке замерзания, выдержка в течение 6—8 суток и фильтрация при той же т-ре.
И. Скурихин

51778. **Изменение состава вин в процессе выдержки. Марека-Кортес, Кампос-Сальседо** (Modificaciones en la composición de los vinos durante su añejamiento. Mareca Cortés I., Campos Salcedo M. de), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 4, 320—326 (исп.)

Изучены изменения содержания сульфатов, этанала и SO_2 в вине в процессе выдержки. Г. Н.

51779. **О технологии шампанизации вина в непрерывном потоке. Агабальянц Г. Г., Мержаниан А. А.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 67—68

При нормальном дрожжевом режиме и выравненных условиях процесса производительность установки непрерывной шампанизации на 40—45% выше

производительности обычных акратофоров. Шампанизация вина в непрерывном потоке повышает качество резервуарного шампанского и приближает его к качеству получаемого бутылочным способом. Г. Н.

51780. **Изучение летучих компонентов словацких вин.** Навара (Študium bukétnych látok v slovenských vínach. Navara Anton), Kvasný průmysl, 1958, 4, № 1, 14—17 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучена возможность улавливания летучих в-в, выделяющихся при брожении виноградного сусла, с целью использования их для улучшения букета вин. Приведены данные, характеризующие динамику содержания летучих в-в в процессе обработки вина. Г. Н.

51781. **Купаж красных вин. Пхалек** (Scelování červených vín. Pchálek František), Vinařství, 1957, 50, № 6, 91 (чешск.)

Опыты с купажированием красных вин сортов винограда франко-американский гибрид, сватовавржинецкий и португальский синий вели в течение 1951-1954 гг. Сусло каждого сорта помещали в бродильные приемники отдельно и после окончания брожения сусло всех трех сортов купажировали в отношении 1:1:1, переливали в бочки и контролировали старение вина. Для исследования смеси и чистых сортов бочки наполняли также каждым из трех сортов отдельно для выявления целесообразности купажирования вин сразу после брожения или же готовых вин. Теор. считается более целесообразным купажирование сусла, чем вин. Но практика показывает преимущество купажирования готовых вин. Купажирование красных вин из сортов франко-американский гибрид, сватоворжинецкий и португальский синий в отношении 30:30:40 дает вино хорошего качества, которое можно зачислить в качеств. группу IB. Ян Сливка

51782. **О соединениях азота в испанских винах. Марека-Кортес, Портилья-дель-Бусто** (Sobre los compuestos de nitrógeno en vinos españoles. Mareca Cortés I., Portilla del Busto J. A.), Ion, 1957, 17, № 196, 613—615 (исп.)

Соединения азота в винах представлены аммонийными солями и аминокислотами, гидролизуемыми ферментами сусла или дрожжей. Белковых и других высокомолекулярных соединений азота в винах очень мало. Изучено изменение содержания азота в процессе брожения виноградного сусла и в красных и белых винах некоторых районов в процессе их старения в течение нескольких лет. Азотистые в-ва потребляются главным образом в первые дни брожения сусла (идут на рост и размножение дрожжей). Далее их содержание остается почти неизменным до конца брожения. При старении вин замечается снижение содержания азотистых в-в, у белых вин больше, чем у красных, вследствие большей длительности выдержки их в бочках и большего содержания дубильных в-в в зависимости от года урожая и сорта винограда. Содержание азотистых в-в снижается также флоккуляцией и выпадением их в осадок. В осадках происходят процессы автолиза, обогащающие вино аминным азотом. Азотистые в-ва нужны для размножения дрожжей и в случае недостатка иногда добавляются в сусло. Н. Простосердов

51783. **Химическое определение спирта в винах при помощи сульфо-хроматной смеси. Флан зи, Бузиг, Бузиг** (La détermination chimique du degré alcoolique du vin, par le mélange sulfochromique. Flanzy Michel, Bouzigues L., m-me, Bouzigues Henri), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, E4, № 4, 397—415 (франц.)

Критически рассмотрены различные варианты бихроматного метода определения этилового спирта в вине и причины ошибок метода. Непосредственным титрованием избытка бихромата р-ром соли Мора при индикаторе дифениламиносульфонате бария, соблюдая чистоту и стандартность посуды, можно довести ошибку метода до ±0,5%, что даст возможность признать метод основным. Г. Валуйко

51784. **Фотоколориметрическое определение меди в вине. Левитман Х. Я., Позняк С. И., Владыкина Н. М.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 9—11

Разработан фотоколориметрич. метод определения меди в вине при помощи рубеановодородной к-ты, дающей очень трудно растворимые оливково-зеленые рубеанаты меди. В уксуснокислой среде медь можно определить этим методом в присутствии железа, цинка и других ионов. Для устранения собственной окраски вина 50—100 *мл* вина выпаривают, обугливают и озоляют в течение 2—3 час. при 500—520°, обрабатывают 5 *мл* HCl (1:5), нейтрализуют 4 н. щелочью, прибавляют 2 *мл* 80%-ной уксусной к-ты, фильтруют, промывают горячей водой, добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины, доводят водой до 50 *мл* и определяют содержание меди колориметрически методом добавки, используя насыщ. спирт. р-р рубеановодородной к-ты. Точность метода 5—7%. Установлено, что Рислинг черноморский содержит 0,81 *мг/л* меди, Мадера Алушта (Массандра) 1,38, Портвейн белый Сурож (Массандра) 1,50, Мускат белый Южнобережный (Массандра) 1,62, Кагор 2,3. Г. Новоселова

51785. **Непрерывная перегонка при получении коньячного спирта. Агабальянц Г. Г., Фалькович Ю. Е.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 127—129

См. также РЖХим, 1955, 50814. Г. Н.

51786. **О флегмовом числе коньячных перегонных аппаратов. Сухачев Б. В.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 131—135

При определении расхода тепла в дефлегматоре спирт. перегонной установки (в том числе коньячных перегонных аппаратов), производящем укрепление паров дистиллята и обеднение флегмы, необходимо вместо флегмового числа (*кг-моль/кг-моль*) брать кратность флегмы (*кг/кг*). Г. Новоселова

51787. **Работа бутыломоечных машин. Лермин** (Le nettoyage des bouteilles l'entretien des laveuses. Lherminé A.), France gazeuse, 1956, 41, № 7, 21, 23, 25 (франц.)

Изложены основы эксплуатации различных видов бутыломоечных машин в зависимости от характера загрязнений бутылок и жесткости используемой воды. Г. Ошмян

51788 С. **Спирт амиловый технический (из сивушных масел)** (Amylalkohol technický (z přiboudliny)). Чехосл. стандарт 661220, 1957

51789 С. **Пиво. Методы исследования** (Piwo. Metody badania). Польск. стандарт A-79093, 1957

51790 П. **Усовершенствование аппаратуры для стерилизации напитков, в частности воздушного пространства над ними. Фабр** (Perfectionnements aux appareils de stérilisation, notamment pour l'atmosphère des réserves de produits alimentaires. Fabre André-Henri-Jules). Франц. пат. 1112371, 13.03.56

Патентуется усовершенствование применения бактерицидных ламп для стерилизации чанов с напитками (вино, соки, сидр и др.): соединение лампы с цоколем герметично, что позволяет погружать лампу в жидкость. Поверхность лампы покрыта прозрачным непроницаемым составом. Соединение прозрачного покрытия с цоколем лампы герметично. Поверхность лампы и цоколя химически нейтральны по отношению

к жидкости. Поверхности эти покрыты синтетич. пластмассой, напр. поливинилхлоридом. Цоколь герметично соединен с хорошо изолированным электропроводом и прикреплен к стенке чана. К цоколю лампы присоединен стабилизатор. При трубчатой форме лампы оба ее конца герметично соединены с двумя цоколями и электропроводами. К цоколю может быть присоединено несколько ламп, расположенных звездообразно. Н. Простосердова

51791 П. Приготовление закваски для производства спирта и соевого соуса. Мураи Икуро [Мураи Сабуро]. Японск. пат. 2890, 17.04.56

Патентуется способ приготовления закваски с использованием 2 камер — теплой (30—35°) и холодной (22—25°), с разницей влажности 5%. Рис на 30 мин. помещают в воду, варят 30 мин. при 80°, смешивают с 2—3-кратным кол-вом древесной золы, помещают в колбу с матерчатой пробкой, окончательно варят и пастеризуют. Вносят дрожжи и помещают колбу в теплую камеру, где происходит рост дрожжей, и переносят в холодную камеру. Готовую массу сушат и растирают в порошок. А. Фрадкин

51792 П. Производство закваски. Ямагути Сёнтиро, Косака Гидзё, Ихо Кадзухико [Нода сёю кабусики кайся]. Японск. пат. 48, 06.01.56

Зерно пропитывают чистой или слегка подкисленной водой, затем упаривают, помещают в ванну из нержавеющего металла с крышкой, пастеризуют паром, охлаждают до определенной т-ры, вносят культуру бактерий, закрывают и помещают в термостат при 25—30° на 3—4 суток; затем ящик открывают и снова помещают в термостат. Через 1—2 суток вода испаряется; массу вынимают из термостата и сушат. Пример. 30 *кг* зерна ржи на 1 час помещают в подкисленную воду (pH 3,0), воду удаляют, через зерно пропускают пар; удалив остатки пара, зерно помещают в металлич. ванну, закрывают крышкой, в течение 1 часа пастеризуют паром, затем массу охлаждают до 30°, вносят нужную культуру, хорошо перемешивают массу, располагают ее тонким слоем, закрывают крышкой и на 3—4 суток помещают в термостат при 25°. Зафиксировав бурное развитие дрожжевых бактерий, массу сушат и получают 25 *кг* дрожжей. В. Гужавин

51793 П. Приготовление соевой закваски. Ямагути Сёнтиро [Нода сёю кабусики кайся]. Японск. пат. 7197, 7.10.55

Из обезжиренных метанолом размолотых соевых бобов удаляют метанол, заливают бобы горячей (65°) водой, размешивают и оставляют на некоторое время, затем добавляют подсушенную пшеничную муку, смешанную с закваской (или другое крахмалистое в-во), и далее продолжают обычный процесс приготовления закваски. Пример. Размалывают бобы, экстрагируют жир метанолом, добавляют немного гексана; помещают в вакуум и упаривают, сушат, полностью удаляют метанол, добавляют горячую воду, размешивают, доводя т-ру до 70°, оставляют на 1 час, добавляют равные кол-ва подсушенной пшеничной муки и закваски, тщательно перемешивают и продолжают процесс приготовления закваски обычным методом. В. Гужавин

51794 П. Усовершенствованные способы и аппараты для очистки загрязненных спиртовых жидкостей. Мазансье, Шарль, Фрейс (Procédés et appareils perfectionnés pour la purification des liquides alcooliques impurs. Mazesencier Jacques, Charles Ernest, Freisz Lucien) [Dizem (Soc. An.)]. Франц. пат. 1118406, 6.06.56

Патентуется способ произ-ва безводн. спирта-ректификата непосредственно из бражки или из спирта-сырца при сниженном расходе тепла и почти 100%-ном выходе этанола. В основу способа положено применение принципов гидроселекции и азеотропных перегонок с использованием в качестве р-рителя смеси бензол-бензин (т. кип. смеси 90—100°). Перегонная установка состоит из 4 основных колонн и 3 дополнительных. Спирт-сырец поступает в среднюю часть эпюрационной колонны (ЭК), орошаемой сверху горячей водой или горячей люттерной водой из выварной колонны (ВК). Работа ЭК регулируется так, чтобы пары, выделяющиеся из ее верхней части, были практически свободны от этанола, но содержали бо́льшую часть примесей спирта, а вытекающий из основания ЭК эпюрат имел крепость 5—15% и был освобожден от большей части примесей, содержавшихся в спирте-сырце. Эпюрат поступает в ВК, откуда люттерная вода направляется в качестве орошающей жидкости в верхнюю часть ЭК, а спиртовые пары — в концентрационную колонну (КК), где с помощью р-рителя методом образования азеотропных смесей осуществляется частичное укрепление спирта и окончательное удаление из него примесей. Укрепленный спирт в смеси с р-рителем направляется из КК в обезвоживающую колонну (ОК), работающую в принятых для азеотропных перегонок условиях. Выделяемые из КК и ОК пары азеотропных смесей конденсируются и подвергаются расслаиванию в декантаторах соответствующих колонн. Слой, богатый р-рителем, возвращают обратно в верхние зоны КК и ОК для работы в замкнутом цикле, водн. слой декантатора КК направляют в ЭК для извлечения из него примесей, а водн. слой декантатора ОК направляют в КК для укрепления и освобождения спирта от остатков примесей. Безводн. спирт-ректификат извлекают из основания ОК. ЭК работает без дефлегматора. Выделяющиеся из ЭК пары образуют после конденсации маслянистый слой, состоящий из не растворимых в воде примесей спирта, и водн. слой растворимых в воде примесей. Маслянистый слой отбирают в отходы, а водн. слой направляют в колонку для выделения концентрированных примесей, тогда как люттерную воду колонки направляют на переработку в ЭК. В случае переработки бражек вводят в действие дополнительную бражную колонку (БК). Подогретая бражка поступает в верхнюю часть БК, где она освобождается от большей части примесей, а частично очищенная бражка направляется из основания БК в ВК, после чего перегонку продолжают по вышеописанной схеме, в качестве орошающей жидкости ЭК применяя уже не люттерную воду ВК, а горячий конденсат котельного пара, обогревающий ВК. Пары из БК направляются после предварительной конденсации в зону ЭК, расположенную выше точки поступления спирта-сырца. Для сокращения расхода тепла ЭК и БК обогревают парами, выделяемыми из БК, а обогрев ОК — парами из ЭК. В обоих случаях конденсат паров направляют для дальнейшей переработки по вышеописанной схеме очистки и обезвоживания спирта-сырца. Г. Ошмян

51795 П. Производство глицерина путем брожения. Франкел, Гольдхейм (Production of fermentation glycerol. Frankel Edward M., Goldheim Samuel L.). Пат. США 2772206, 27.11.56

Патентуется способ произ-ва глицерина путем сбраживания сахарозы в присутствии сульфитов или бисульфитов щел. или щел.-зем. металлов. Способ позволяет получить 30,8% глицерина от веса сахара при миним. содержании побочных продуктов: ацетальдегида ~30% и этанола ~10% от веса глицерина. Преимущества предлагаемого способа: используются сравнительно дешевые катиониты, получаемый глицерин не подвергается действию высоких т-р и щел. р-ров в присутствии солей и терпит меньше потерь от

окисления и полимеризации, сульфит или бисульфит натрия регенерируются для повторного использования, не требуется удаления из р-ра отходов. Пример. 2000 г сахара и 1200 г сульфита Na в 10 л р-ра при pH 7,5 подвергают брожению. В продолжение первых 70 час. pH падает до 7,1. Затем повышается до 7,5 и добавлением к-ты (напр. сернистой) поддерживается на этом уровне. По мере сбраживания сахара добавляют еще 2000 г. В конце 350 час. содержание сахара падает до 100 г (3900 г сброжено). Конечный р-р содержит 1200 г глицерина в 10 л (12 кг) или 10% по весу.

М. Серебряков

51796 П. **Способ производства ацетона и бутанола.** Буано (Process for producing acetone and butyl alcohol. Boinot Firmin) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Пат. США 2778775, 22.01.57

Паточное сусло сбраживают ацетонобутиловой бактериальной культурой при добавлении 2—15% молочной сыворотки (МС), предварительно стерилизованной при 120° в течение ~30 мин. Предусматриваются варианты применения МС свежего молока, МС, освобожденной от жира и казеина, и МС, частично сброженной молочнокислыми бактериями. Добавление в сусло МС обеспечивает уменьшение длительности процесса брожения с 50 час. 30 мин. до 36 час. 40 мин, снижение в 10 раз кол-ва добавляемых в сусло питательных в-в, повышение выхода с 32,3 до 33,8% в пересчете на исходный сахар сусла (включая сахар МС) и относительное повышение выхода бутанола. Для получения максим. эффекта необходимо тщательно подбирать эксперим. путем оптимальное кол-во добавляемой в сусло МС в зависимости от качества применяемых патоки и МС.

Г. Ошмян

51797 П. **Способ производства органических кислот аэробным брожением.** Верньо, Нике (Procédé de production d'acides organiques par fermentation aérobie. Vergnaud Paul, Niquet René) [Les Usines de Melle]. Франц. пат. 1128746, 9.01.57

Патентуется способ произ-ва органич. к-т, главным образом лимонной, из мелассы с помощью *Aspergillus Niger* или *Aspergillus* Wentii. Помимо сахара, р-р должен содержать небольшие дозы N, P. Mg, K, Zn, Fe, Cu, а также витамины. Соли железа вводят в виде 2—4 мг/л $K_4Fe(CN)_6$, фосфор — в виде 0,02—2,5 г/л KH_2PO_4. 180 г мелассы на 1 л воды, содержащей $K_4Fe(CN)_6$, фосфат калия и сульфат гептогидрата магния (0,3 г/л) стерилизуют, помещают в корыто, снабженное мешалкой и пористым диском для подачи воздуха, вводят споры бактерий и при 32° при помешивании подают стерильный воздух со скоростью 1000 л/час, pH поддерживают $\leqslant 3{,}0$. Сахар исчезает и кислотность становится постоянной примерно на 6-й день. Выходы лимонной к-ты весьма различны и составляют 9,9—70,7% от веса введенного сахара. Меняя pH среды, по этому способу получают другие органич. к-ты: при pH 3,0—6,0 образуется щавелевая к-та. При очень слабой кислотности р-ра — глюконовая.

М. Серебряков

51798 П. **Способ изготовления алкогольных напитков из хвои сосны или листьев дуба.** Михаси Сигэру. Японск. пат. 1393, 27.02.56

Патентуется способ произ-ва напитков, содержащих производные терпенов и хлорофилла и обладающих высокими питательными и целебными свойствами. Свежую хвою сосны помещают для брожения в слабый р-р сахара. Отдельно этанолом извлекают из хвои терпены и хлорофилл, сливают вместе сахарный р-р и экстракт и осуществляют брожение в плотно закрытом сосуде. При брожении выделяется CO_2, которую следует периодически удалять, а также для поддержания брожения добавлять сахар или глюкозу и пропускать воздух. После окончания брожения напиток пастеризуют при 75—80°. Пример. 1—1,7 кг хвои (можно нарезанной) японской красной сосны, 9 л свежей воды и 100 г сахарного песка или глюкозы помещают в бутыль. Отдельно 3 кг хвои заливают 9 л спирта, встряхивают 30 мин., выдерживают сутки, удаляют хвою; 0,2 л экстракта добавляют в бутыль, закупоривают, при 30—50° в течение суток осуществляют брожение, экстрагируя терпены, и эмульгируют. Затем, открыв пробку, выпускают CO_2, добавляют 100 г сахарного песка или глюкозы, продувают воздух, снова закрывают и продолжают брожение. Этот процесс повторяют 5—7 раз. По окончании брожения жидкость фильтруют через ткань, заливают в бутыли и выдерживают несколько дней. К 20 л жидкости добавляют 35 г лимонной к-ты, 25 г глутамата Na, 6 г сахарина, 1 кг сахарного песка или глюкозы, разливают в бутылки по 180 г, закупоривают и через 2—7 суток нагревают для прекращения брожения и пастеризации.

А. Фрадкин

51799 П. **Производство прохладительного напитка.** Сайта. Японск. пат. 1343, 26.02.55

К р-ру «незаменимых» аминокислот, полученных в результате очистки белков, извлеченных из мяса рыбы, добавляют сахара и вносят молочнокислые бактерии, вызывая брожение. По окончании брожения р-р фильтруют, добавляют к фильтрату сладкие в-ва и разливают в бутылки. Пример. К 100% см³ 10%-ного водн. р-ра, полученного в результате разложения и очистки белка рыбы, добавляют 330 мг метионина, 50 мг триптофена, 542 мг лизина, 344 мг фенилаленина и некоторое кол-во валина и треонина. К 2000 см³ этого р-ра добавляют 100 г сахара и 50 г пчелиного меда, доводят р-ром NaOH pH до 6,8 и фильтруют. Фильтрат нагревают в течение 1 часа при 90°, охлаждают до 36° и добавляют 10 см³ разводки чистой культуры молочнокислых бактерий. При 36—38° «незаменимые» аминокислоты стимулируют размножение молочнокислых бактерий и по истечении 10 час. наблюдается помутнение р-ра, pH его достигает 5,2, а кол-во молочной к-ты 0,6%. Через 20 час. pH 4,6, а кол-во молочной к-ты 0,94%, по прошествии 45 час. pH 3,6, кол-во молочной к-ты 1,28%. Затем добавляют р-р, состоящий из 800 см³, воды, 1,32 кг сахара, 2 г дульцина, 1,2 г сахарина (3000 см³), вновь прогревают в течение 45 мин. при 90°, охлаждают, насыщают под давлением CO_2, разбавляют в 5 раз и получают напиток, содержащий 65—70% CO_2.

М. Гусев

51800 П. **Усовершенствованный способ сгущения раствора, в частности вина и плодовых соков частичным замораживанием** (Perfectionnements apportés aux procédés et installations pour concentrer par congélation partielle des solutions telles, notamment, que les vins et jus de fruits) [Soc. des Ets Daubron]. Франц. пат. 1121558, 21.08.56

Патентуется способ сгущения р-ров вин и соков (путем частичного замораживания и отделения кристаллов льда на сепараторах). Пример. Из 282 л продукта с уд. весом 1,060, охлажденного в 1-ом рефрежираторе, после отделения льда в 1-м сепараторе получают 123 л с уд. весом 1,109. Пропускание через 2-й рефрежиратор и 2-й сепаратор дает 58,6 л р-ра уд. веса 1,180. Третье охлаждение и отделение кристаллов льда дает 32,8 л с уд. весом 1,260. Выход конечного продукта после 4-го рефрежиратора и 4-го сепаратора составляет 22,2 л уд. веса 1,310. Лед со всех 4 сепараторов после измельчения, смешения и охлаждения пропускают через 5-й сепаратор, где отделяют 97 л льда уд. веса 1,0027, а 163 л р-ра уд. веса 1,060 добавляют к р-ру, поступающему в 1-й реффрижератор. Способ сокращает потери сухих в-в до 3,60% вместо 15% при старом 4-ступенчатом способе анало-

тичного сгущения р-ра. Приведена схема установки. М. Серебряков

51801 П. Способ приготовления желеобразного шипучего напитка. Дю-Бридж (Process and method of making sparkling beverage jelly. Du Bridge Fred B.). Пат. США 2778737, 22.01.57

Патентуется способ произ-ва желеобразного напитка, сохраняющего внешний вид и органолептич. качества использованного шипучего напитка. Готовят смесь пектина с сахаром, предпочтительно при подогреве, добавляют дегазифицированный шипучий напиток (напр., шампанское), размешивают, охлаждают до полужидкого состояния, разливают в бесцветную стеклянную тару, насыщают воздухом или CO_2, которые удерживают в мелко дисперсном состоянии путем быстрого охлаждения. Предусмотрены различные способы насыщения полужидкой массы воздухом или газом. Г. Ошмян

См. также: К биохимии лимоннокислого брожения, вызываемого *Aspergillus niger* 19268Бх. О происхождении янтарной к-ты при спиртовом брожении 20097Бх. Изучение пальмового вина 20099Бх. Определение уксусной к-ты в присутствии масляной к-ты 50056. Эффективность ректификационных тарелок 50617.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

51802. Охлажденные продукты для японской антарктической экспедиции. Ямасита, Като, Симакава, Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 352, 13—19 (японск.)

51803. О замораживании пищевых продуктов. Симончич (Hladjenje hrane u inostranstvu. Simončič Joško), Tehnika, 1957, 12, № 11, Prehranbena ind., 11, № 11, 172—177 (сербо-хорв.; рез. франц.)

51804. Консервная промышленность Венгерской Народной Республики. Сенеш М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 18—20

В 1956 г. в Венгрии было выпущено (в %) томатных концентратов 21, компотов и мармеладов 30, соков, сиропов и вин 10, зеленого горошка 7, салатов и солений 9, быстрозамороженных плодов и овощей 3, пряного перца 3, мясных и рыбных консервов и готовых овощных блюд 8, прочих консервов 8. Описаны поточные линии для произ-ва томатопродуктов и консервов из зеленого горошка. Ввиду дефицитности жести широко применяют стеклянную тару с закаткой способом нео-феникс. Г. Новоселова

51805. К вопросу о применении аскорбиновой кислоты как антиоксиданта при консервировании некоторых пищевых продуктов (Мадагаскар). Танон (Au sujet de l'emploi de l'acide ascorbique comme antioxygène dans la conservation de certaines denrées alimentaires (Madagascar). Tanon L.), Bull. Acad. nat. méd., 1956, 140, № 17-18, 309—310 (франц.)

51806. Аскорбиновая кислота и ее применение в пищевой промышленности. Часть IV. Брошан (L'acide ascorbique. Son emploi dans l'industrie alimentaire. IVe partie. Brochant Michel), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 4, № 46, 81, 83, 85 (франц.)

Добавление аскорбиновой к-ты (I) в баночные овощные консервы (зеленый горошек, фасоль, шпинат, морковь) не отражается на их стойкости и предупреждает потемнение цветной капусты и артишоков. Добавление I при консервировании шампиньонов (600 *мг* на 460 *г* продукта) действует благоприятно на сохранение вкуса и окраски. I предотвращает ферментативное окисление в-в фенольного характера и связанное с ним потемнение продукта. Добавление I к пиву (1—3 *г/гл*) способствует сохранению его вкуса, цвета, аромата, прозрачности и стабильности коллоидов. I замедляет порчу и прогоркание замороженной рыбы при обработке немедленно после потрошения. Добавление I к мясу, солонине и колбасным изделиям обеспечивает сохранение их цвета и предотвращает окислительное разложение. I быстро реагирует с нитритом, и свободная HNO_2 образует нитрозо-миоглобин по всей массе продукта. Рекомендуют добавлять соль, нитрат и нитрит в мясные изделия как можно раньше, а I вносить перед самым концом обработки. Часть III см. РЖХим, 1958, 12871. В. Гурни

51807. Поверхностноактивные вещества в пищевой промышленности. Часть 2. Эйлуорд (Substances tensio-actives pour les industries alimentaires. 2e partie. Les principes physico-chimiques. Aylward Francis), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12, № 4, 199—204 (франц.)

Обзор. Библ. 8 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 25380.

51808. Обсуждение лабораторных исследований случаев пищевых отравлений. Беркуист (The laboratory aspects of investigating foodborne disease outbreaks. Berquist K. R.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 6, 161—165 (англ.)

Обзор литературы о микроорганизмах — возбудителях пищевых отравлений и обсуждение рекомендованных и принятых в США методов определения микроорганизмов в пищевых продуктах. Библ. 7 назв. В. Н.

51809. Отравление пищевых продуктов химическими веществами. Кавасиро, Яккёку, Pract. Pharmacy, 1957, 8, № 9, 973—974 (японск.)

51810. Оценка вкусовых качеств продуктов как вспомогательное средство при их исследовании. Еллинек (Geschmacksprüfungen als Hilfsmittel in der Forschung. Jellinek Gisela), Gordian, 1958, 57, № 1374, 18—23 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1958, 48458 (см. также РЖХим, 1957, 53235; 1958, 9598). А. Е.

51811. Новый метод определения олова в пищевых продуктах при помощи осциллографической полярографии. Малкус (Eine neue Methode zur Zinnbestimmung in Lebensmitteln mit Hilfe der oscillographischen Polarographie. Malkus Zdeněk), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch. 1957, 106, № 4, 257—262 (нем.)

5 *г* пищевого продукта минерализуют смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3, в конце р-ции добавляют 30% H_2O_2, остаток 2 раза выпаривают с дистил. водой. Почти бесцветный р-р (2 *мл*) разбавляют 10%-ной HCl и доводят объем до 20 *мл*. В сосуд для полярографирования вносят 4,5 *мл* 10%-ной HCl, 0,5 *мл* испытуемого р-ра и, после перемешивания, Hg (анод), капилляр и полярографируют в условиях, идентичных с условиями составления калибровочной кривой. Проведено 20 определений Sn в плодовых и овощных консервах, полученные результаты совпадают с результатами колориметрич. определения. В. Гурни

51812. Определение жирорастворимых каменноугольных красителей в пищевых продуктах извлечением кислотой и хроматографией на бумаге. Линдберг (Nachweis und Identifizierung fettlöslicher Teerfarbstoffe in Nahrungsmitteln durch Extraktion mit Säuremischungen und Chromatographie auf imprägniertem Papier. Lindberg Walter), Z. Lebensmittle-Untersuch. und-Forsch., 1956, 103, № 1, 1—14 (нем.)

Описан метод определения красителей, применяемый для текущих анализов продуктов питания. 10—30 *г* масла или расплавленного жира растворяют

в 60 *мл* петр. эфира и встряхивают в 15 *мл* р-ра, содержащего 20 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды и лед. уксусной к-ты до 100 *мл*; после расслоения водн. р-р сливают, добавляют 25 *мл* воды, 5 *мл* водн. р-ра NaOH (250 *г* NaOH на 1 *л* воды) и 35 *мл* эфира. Краситель переходит в эфир. Эфирный экстракт промывают водой 3 раза по 50 *мл*. Эфир отгоняют. Остаток растворяют в 25 *мл* 95%-ного спирта, добавляют 2 *мл* водн. р-ра KOH (1 : 1) и гидролизуют в течение 10 мин. на водяной бане. К еще горячей смеси добавляют 25 *мл* 50%-ного спирта и 75 *мл* воды. После перемешивания экстрагируют 25 *мл* эфира. Если краситель не переходит в эфир, добавляют 3 *мл* лед. уксусной к-ты. Водн. р-р отделяют, эфир промывают 35 *мл* воды, затем 30 *мл* воды, в которой содержится 5 *мл* 0,5 н. р-ра ацетата бария, и 2 раза по 35 *мл* воды. Эфирный р-р высушивают безводн. сульфатом натрия. Эфир отгоняют, остаток растворяют в $^1/_4$—$^1/_2$ *мл* этилацетата и хроматографируют. Петр. вытяжку вторично обрабатывают другим р-ром (40 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* воды и 90 *мл* лед. уксусной к-ты). Через 10 мин. водн. р-р сливают, добавляют 80 *мл* водн. р-ра NaOH (250 *г/л*) и 80 *мл* воды. Краситель экстрагируют 50 *мл* эфира. После удаления эфира и омыления выделяют неомыляемую часть, как описано выше. Полученный продукт растворяют в этилацетате и хроматографируют. Бумагу для хроматографирования предварительно пропитывают р-ром парафина (10 ч. парафина + 90 ч. бензина). Р-ритель: смесь 80 ч. метанола, 5 ч. лед. уксусной к-ты и 15 ч. воды. Таким способом было определено 9 красителей. Т. Рудольфи

51813. **Значение йодкрахмальной реакции для промышленности и научно-исследовательской работы.** Холло, Сейтли (Die Bedeutung der Jod-Stärke-Reaktion in der Industrie und in der wissenschaftlichen Forschung. Hollo J., Szejtli J.), Brauwissenschaft, 1958, № 2, 31—33 (нем., рез. англ.)

Рассмотрен механизм р-ции и примеры ее практич. применения. Библ. 24 назв. А. Е.

51814. **К вопросу о характеристике зерен с «солодовым» запахом. Мамбиш И. Е., Соседов Н. И., Дроздова З. Б., Грачева Н. В.,** Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 5, 20—22

Показана зависимость биохимич. изменений от степени потемнения внешних покровов и эндосперма пшеницы в результате самосогревания. Мукомольные и хлебопекарные свойства зерна значительно ухудшаются. Зерно с резким «солодовым» запахом, не исчезающим при проветривании и сушке (с ~20% потемневших и до 1% испорченных зерен), можно использовать только в смеси с нормальным после предварительной обработки в зерноочистительном отделении и удалении при размоле периферич. частей зерна и зародыша. А. Емельянов

51815. **Определение влажности зерна. Сообщение IV. Определение влажности калиброванными приборами. Шефер, Зейбель** (Problematik und Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung bei Getreide. IV. Mitt. Feuchtigkeitsbestimmung mit geeichten Geräten. Schäfer W., Seibel W.), Mühle, 1958, 95, № 4, 43—44 (нем.)

Обсуждаются вопросы о точности определения влажности зерна калиброванными измерительными приборами. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 34216. А. Емельянов

51816. **К исследованию схем сортирования сыпучих материалов. Лейкин Я. И.,** Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 5, 4—7

Представлена и рассмотрена классификация элементарных схем просеивания. Приведены технологич. схемы мельничных рассевов, разработанные автором на основе единого комплекта ситовых рам. А. Емельянов

51817. **Результаты испытаний промышленных образцов прерывистой пневмогазовой зерносушилки. Любошиц И. Л.,** Тр. Ин-та энерг. АН БССР, 1957, вып. 3, 136—147

Приведены описание, технич. характеристика и схематич. чертеж прерывистой пневмогазовой зерносушилки конструкции И. Л. Любошица, в которой сушку зерна проводят во взвешенном состоянии при непрерывном чередовании нагревания с охлаждением. Проведенным испытанием показано, что сушилка вполне пригодна для сушки зерна без снижения его качества. По технико-экономич. показателям признано целесообразным проектирование подобных сушилок, исходя из начальной т-ры ~150°. А. Емельянов

51818. **Сушка кукурузы продуванием слегка подогретого воздуха. Лысак** (Suszenie kukurydzy za pomocą aktywnego wietrzenia lekko podgrzanym powietrzem. Łysak Jan), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 12, 519—520 (польск.)

Сравнительными опытами показано, что эффективность сушки кукурузы продуванием слегка подогретого воздуха выше, чем при обычном проветривании. Процесс высушивания зерна проходит послойно: нижний слой высыхает быстрее. Этот способ сушки обеспечивает сохранение пищевых и посевных качеств кукурузы. З. Фабинский

51819. **Сушка зерна фасоли. Минский** (Suszenie fasoli zbożem. Miński Jozef), Przegl. zboż.-młynarski, 1975, 1, № 7, 27 (польск.)

Проведены опыты сушки фасоли зерном путем смешивания ржи и овса с влажностью 13,5—13,8% с фасолью (влажность 18—20%) в соотношении 2 : 1. Полученные результаты положительны, однако последующее разделение культур кропотливо и не оправдывает цели. З. Фабинский

51820. **Определение зольности пшена для оценки его качества. Каминская** (Zawartość popiołu wskaźnikiem jakości kaszy jaglanej. Kamińska Krystyna), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 9, 15 (польск.)

Зависимость между кол-вом минер. солей в крупе и различных частях зерна проса можно использовать для определения ее качества. Чистоту обрушивания проса лучше контролировать по кол-ву кремнезема, основной составной части лузги, чем зольностью. З. Фабинский

51821. **Влияние условий увлажнения и размола пшеницы на состав продуктов разового помола. Пельсхенке, Шефер, Чирш** (Der Einfluß von Feuchtigkeit, Abstehzeit, Voreilung und Riffelstellung auf die Vorgänge am I. Schrot. Pelshenke P. F., Schäfer W., Tschiersch G.), Mühle, 1957, 94, № 45, 590—594, 595. Diskuss., 595, 596 (нем.)

Твердые (2 сорта) и мягкие (3 сорта) пшеницы увлажняли соответственно до 16 и 18% в течение 24 и 48 час. и до 15 и 16% в течение 6 и 12 час. и размалывали на экспериментальном вальцовом станке при различном взаиморасположении рифлей и разном соотношении скоростей валков. Продукты размола характеризовали размером частиц (фракции 200—1200 μ), содержанием крахмала в фракциях муки > > 1200 μ и золы в фракциях 750, 500 и 200 μ. Установлены значительные различия в составе продуктов 1-го помола в зависимости от сорта и взаимного расположения рифлей валков. Приведены подробный анализ полученных результатов и краткое содержание дискуссии. А. Емельянов

51822. **Еще одна схема помола пшеницы. Беский, Брандт** (Jeszcze jeden schemat przemiału pszenicy. Beski Stanisław, Brandt Rudolf), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 6, 11—12 (польск.)

51823. **Значение осязания при исследовании зерновых продуктов. Ренский** (Znaczenie dotyku w badaniach przetworów zbożowych. Reński Antoni L.), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 9, 16—18, 28 (польск.)

Осязанием можно с достаточной точностью определять крупность помола, т-ру и влажность зерновых продуктов. При этом необходимо считаться с субъективными способностями и практикой исследователя.

З. Фабинский

51824. **Новые методы транспортирования и упаковки муки. Шмидт** (Nowe metody transportu i opakowania mąki. Szmidt Wojciech), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, **5**, № 11, 9—13 (польск.)

Описаны методы транспортирования муки в алюминиевых контейнерах, загружаемых и выгружаемых механически, а также автомобильных и ж.-д. пневматич. цистернах.

З. Фабинский

51825. **О выпечке хлеба из муки проросшего зерна. Банецкий** (Technologiczne sposoby zmniejszania wad pieczywa wyprodukowanego z porośniętej mąki. Banecki Henryk), Przegl. piekarn. i cukiern., 1957, **5**, № 12, 10—11 (польск.)

Рекомендуется: 1) уменьшение процентного кол-ва муки, применяемой в закваске, к общему кол-ву муки, предназначенной для теста; 2) медленное брожение теста при более низких т-рах. Для хлеба из ржаной муки — увеличение кол-ва закваски, прибавляемой к тесту.

З. Фабинский

51826. **Качество макаронных изделий. Кунео** (Die Qualität der Teigwaren. Cuneo R.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 3, 71—72 (нем.)

51827. **Новое в хлебопекарной промышленности Европы и США. Бонд** (Overseas developments in bread manufacture. Bond Eric E.), Australas. Baker and Millers' J., 1957, **60**, № 6, 15—18 (англ.)

Рассмотрены рецептурный состав основных сортов хлеба, применяемые хим. улучшители, вопросы автоматизации произ-ва, в частности пневматич. подачи и разгрузки муки, перевозки и хранения в контейнерах, многослойных бумажных пакетах, фибровых коробках. Описаны непрерывный процесс приготовления хлеба на активизированных дрожжах (сброженных дрожжевых р-рах) и на устойчивых ферментных смесях, способы сохранения свежести хлеба замораживанием, методы торговли хлебом в США. Приведена сравнительная оценка произ-ва и торговли хлебом в Австралии.

В. Базарнова

51828. **О некоторых новых путях улучшения качества пшеничного хлеба. Ауэрман** (Einige neue Wege zur Verbesserung der Weizenbrotqualität. Auermann L. J.), Bäcker und Konditor, 1958, **12**, № 2, 6—8 (нем.)

Краткое изложение работ Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти: 1) о применении прогревания ИК-лучами для ускорения созревания муки, 2) об улучшении хлебопекарных свойств муки из зерна, пораженного клопом-черепашкой, прогреванием ИК-лучами, 3) применение окислителей при изготовлении хлеба из муки проросшей пшеницы, 4) приготовление и применение жиро-водной эмульсии в хлебопечении.

А. Емельянов

51829. **О приготовлении хлеба на активизированных дрожжах (сброженных дрожжевых растворах). Мазелли** (Facts about the brew process of making bread. Maselli John A.), Canad. Baker, 1957, **70**, № 9, 20, 22, 24 (англ.)

Исследован процесс брожения в активизированных дрожжах (АД), применяемых в хлебопечении вместо опары, в зависимости от состава и кол-ва вносимых ингредиентов: дрожжей, сахара, соли, солода, минер. солей дрожжевого питания. Рекомендована следующая рецептура приготовления АД в процентах к весу муки: воды 45, дрожжей прессованных 1,0, или активных сухих 1,2, сахара 2,0, соли 1,25, солода 0,25—0,5, буферной смеси, содержащей NH_4Cl, дрожжевое питание и $CaCO_3$ — 0,2%.

В. Базарнова

51830. **Процесс непрерывного брожения и замешивания теста. Войцешак** (Proces ciągłej fermentacji i miesienia ciasta. Wojcieszak Paweł), Przegl. piekarn. i cukiern., 1957, **5**, № 12, 8—11 (польск.)

Описаны два тестоприготовительных агрегата непрерывного действия системы Гатилина и Рабиновича.

З. Ф.

51831. **Контроль за температурой хлебопекарных форм для обеспечения надлежащей расстойки теста. Трауш** (Pan temperature control for proper proof control. Trausch Arthur N.), Canad. Baker, 1957, **70**, № 7, 36, 38, 40 (англ.)

Применение нагретых хлебопекарных форм создает равномерность работы расстойных камер, сокращает длительность расстойки, формы предохраняются от коррозии, увеличивается срок действия силиконовых покрытий. Для поддержания необходимой т-ры форм рекомендуется впереди формовочной машины устанавливать туннели с ИК-обогревом, облицованные внутри алюминием или нержавеющей сталью, для подогревания холодных форм, и охлаждающие конвейеры — для форм с высокой т-рой, поступающих к формовочной машине из печи после разгрузки их от готовой продукции. Приведены психрометрич. таблица, ф-ла и пример расчета необходимой мощности обогревающих элементов.

В. Базарнова

51832. **Производство бессолевого хлеба. Фукс** (Die Herstellung von kochsalzfreien Broten. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1958, **12**, № 1, 15—17 (нем.)

Приведены данные о качестве хлеба, приготовленного с заменой поваренной соли другими солями (напр., мононатриевой солью глутаминовой к-ты, фосфатом Na и др.), а также соответствующие рецептуры ржаного и пшеничного хлеба.

А. Емельянов

51833. **Об изготовлении булочной мелочи и печенья в хлебопекарной промышленности. Роч** (Fragen der Klein- und Feingebäckherstellung in der Brotindustrie. Rotsch A.), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 8, 21—23 (нем.)

51834. **Производство сладкого хлеба. I. Касахара**, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1957, **23**, № 1, 56—58 (японск.)

51835. **О роли белковых веществ хлеба в процессе черствения. Ауэрман** (Über die Bedeutung der Eiweißstoffe beim Altbackenwerden des Brotes. Auermann L. J.), Bäcker und Konditor, 1958, **12**, № 1, 11—14 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 59515; 1958, 12821.

А. Е.

51836. **Определение сложных эфиров полиоксиэтилена в хлебобулочных изделиях. Гаррисон, Харвуд, Чапман** (The determination of polyoxyethylene esters in bread and rolls. Garrison R. A., Harwood V., Chapman Ross A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 4, 1085—1096 (англ.)

В результате сравнительного изучения методов Стевенсона и Моргана предложен новый метод качеств. определения сложных эфиров полиоксиэтилена при наличии последнего в кол-вах, применяемых при изготовлении хлебобулочных изделий. Метод основан на экстрагировании подготовленного образца хлеба $CHCl_3$, центрифугировании экстракта и обработке р-рами $BaCl_2$ и фосфорномолибденовой к-ты с дальнейшим измерением поглощения при 470 *мμ* и срав-

нением с калибровочной кривой. Приведены подробная пропись метода и данные его проверки.
А. Емельянов

51837. **Сухарная фабрика Angevine. Серен** (La biscotterie l'Angevine. Serain A.), Techn. meunière, 1957, № 63, 6—8 (франц.)

Описаны основные стадии произ-ва сухарей. Приведены технологич. схема и основные параметры процесса изготовления сухарей, а также схема работы месильной машины.
В. Реутов

51838. **Производство твердого бисквита. Синто,** Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1957, **23,** № 5, 44—45 (японск.)

51839. **Прогресс механизации бисквитного производства. Пино** (Progrès apportés par la mécanisation dans l'industrie de la biscuiterie. Pinault M.), Inds aliment. et agric., 1957, **74, № 11, 725—730 (франц.)**

51840. **Влияние способа изготовления на качество песочных тортов. Дёрнер, Тесмер** (Einfluß des Rührverfahrens und des Stärkeanteiles auf die Qualität von Sandmassen. Dörner H., Tessmer E.), Brot und Gebäck, 1957, **11,** № 12, 261—264 (нем.)

Для устранения появления на песочных тортах, изготовленных из крахмала, твердых светлых корочек с деформацией рисунка, рекомендуется маргарин добавлять в горячем (кипящем) состоянии или же часть крахмала (15—30%) заменять мукой. Приведена рецептура.
В. Реутов

51841. **Песочное пирожное и песочное печенье. Харкин** (Short pastry and shortbreads. Harkin Wm.), Australas. Baker and Millers'J., 1957, **60,** № 9, 83—84, 87 (англ.)

Рассмотрен вопрос о влиянии жира на процесс образования песочного теста. Жир уменьшает упругость клейковины и предотвращает гидратацию белков. Способ введения жира тоже влияет на образование теста. При смешивании жира с мукой без воды образуется крошкообразная масса, которую невозможно подвергнуть обработке, а изделия после выпечки получаются чрезмерно крошливыми и распадаются на части. Для того чтобы тесто можно было обработать, добавляют необходимое кол-во воды и регулируют кол-во вводимого жира. Песочное тесто не должно быть тягучим, что может явиться результатом ряда причин: недостаточного кол-ва жира, неправильного выбора сорта жира и способа введения его в тесто, употребления муки с сильной клейковиной, недостаточного кол-ва сахара. Для песочного теста применяют пластичные жиры, сохраняющие пластичное состояние в большом интервале т-р, представляющие собой смесь жиров с разной точкой плавления. Сопоставлены различные жиры по их сдабривающим свойствам.
Л. Токарев

51842. **Определение сладости бисквита. Накано Тосио, Фурукава, Хидэко,** Хинсицу канри, Statist. Quality Control, 1957, **8,** № 11, 786—790 (японск.)

51843. **Определение прогоркаемости бисквита. Митра, Сен** (The detection of rancidity in biscuits. Mitra S. N., Sen A. R.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, **29,** № 5, 265—266 (англ.)

Предлагается метод определения прогоркаемости бисквита. 50 *г* измельченного бисквита смешивают с 70 *мл* смеси из равных кол-в серного и петр. эфиров. Настаивают в течение 24 час. в закрытой колбе и эфирный экстракт фильтруют, а затем фильтрат выпаривают на водяной бане. Полученный остаток сушат при 100° в течение нескольких часов. К 0,2 *мл* сухого жира добавляют 1,8 *мл* 1%-ного р-ра флороглюцина в ацетоне. Хорошо перемешивают, добавляют 2 капли конц. H_2SO_4 и немедленно помещают в холодную воду (~ 10°) на 15 мин. Прогоркший жир окрашивается мгновенно в темно-красный цвет. Окраска жира в розовый или ярко-розовый цвет не свидетельствует о прогоркании его. При наличии меньшего кол-ва бисквита анализ производят с 0,1 *мл* экстрагированного жира с добавлением 0,9 *мл* реактива и одной капли конц. H_2SO_4.
Л. Токарев

51844. **Предел относительной влажности воздуха при производстве карамели. Дак, Гросс** (New experiments find relative humidity limit for hard candy work. Duck W. N., Gross R. C.), Candy Ind., 1957, **109, № 3, 13—14, 16, 31—32 (англ.)**

См. также РЖХим, 1958, 37850.

51845. **Изучение ферментации бобов какао в Венесуэле. Сообщение VI. Платоне** (Estudios sobre la fermentacion de los cacaos venezolanos. Contrib. V. Indice de permanganato y taninos. Platone E.), Atti. Ist. bot. Univ. Lab. crittog. Pavia, 1955, **13,** № 1—3, 148—160 (исп.)

Изменения перманганатного числа (ПЧ) связано с основными биохим. процессами ферментации бобов какао, однако зависимость эта слишком сложна и потому ПЧ не пригодно для контроля процесса ферментации. Опыты в целом не подтвердили возможной связи между содержанием дубильных в-в и ПЧ, хотя наблюдается некоторый параллелизм в начале ферментации, а также в период сушки. Не наблюдалось уменьшения содержания таннинов в процессе ферментации. Кол-во таннинов в семенах (без оболочки) не изменяется, а в оболочке — значительно увеличивается. Таким образом, уменьшение кол-ва таннинов (если в отдельных случаях оно происходит) не является характерным признаком процесса ферментации. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 34241.
Г. Логинова

51846. **Убыль веса плиточного шоколада с начинками. Шмидт** (Abnahme des Gewichtes bei gefüllten Tafelschokoladen durch Verdunsten. Schmidt F. W.), Zucker-und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10,** № 23, 960—963 (нем.)

Плитки шоколада весом 100 *г* с начинками из помады-крем, содержащими 9,3—11,8% влаги, хранили в течение года в упаковке и без упаковки в неотапливаемом и теплом помещениях. Максим. уменьшение веса плитки за счет испарения влаги достигало 1,3 *г* за полгода и 2,5 *г* за год (в среднем 0,8 *г* за год). Изучены изменения состава и вкусовых свойств при хранении в течение 1 года.
Б. Кафка

51847. **Методы анализа Международного бюро по какао и шоколаду. 8. Определение аналитических констант жира. В. Определение числа Рейхерта — Мейссля (Официальный метод).**— [Analytical methods of the Office international du cacao et du chocolat. 8. Determination of the analytical constants of the fat and their interpretation. B. Determination of the Reichert-Meissl value (official method.)—], Rev. internat. chocolat., 1957, **12,** № 6, Analyt. methods, 3 (англ.)

Число Рейхерта — Мейссля (ЧРМ) применяют для определения кол-ва сухого молока в молочном шоколаде. ЧРМ — это кол-во *мл* 0,1 н. щелочи, пошедшей на нейтр-цию летучих с парами воды и растворимых в воде жирных к-т, содержащихся в 5 *г* жира. В круглую колбу иенского стекла помещают 5 *г* жира, 20 *г* глицерина и 2 *мл* 50%-ного р-ра NaOH. Смесь постепенно нагревают до кипения, через 15 мин. омыление оканчивается, смесь охлаждают до 80°, прибавляют 90 *мл* воды (80°) и 50 *мл* 1 н. H_2SO_4. Затем в течение 19—21 мин. отгоняют 110 *мл* дистиллята, из которых 100 *мл* титруют 0,1 н. щелочью. Параллельно проводят контрольный опыт без жира с глицерином. Приведена схема прибора для отгонки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 37860.
Т. Ермакова

51848. **Улучшение консистенции суспензий в масле добавлением глицерина. Оберстар, Майнер** (Consistency increase caused by adding glycerine to

oil, solid systems. Oberstar Helen E., Miner C. S., Jr), Food Technol., 1957, 11, № 7, 403—406 (англ.)

Добавление небольших кол-в глицерина к смеси масла и твердых частиц во многих случаях приводит к быстрому загустеванию смесей и к снижению или устранению отслаивания масла. Поставлены опыты с различными сочетаниями смешиваемых в-в и при различных колич. соотношениях компонентов смесей. Наиболее подробно изучалась смесь кукурузного масла и пшеничной муки. Результаты исследования показали, что загустевание смесей является процессом эмульгирования. Густота смесей увеличивается вследствие образования эмульсий глицерина в масле; твердые частицы являются стабилизаторами эмульсий. Глицерин способствует загустеванию и препятствует отслоению масла. Такой же эффект, но обычно в меньшей степени, может оказать и вода. Приведены таблицы и графики, характеризующие влияние кол-ва прибавленного глицерина, времени и способа прибавления глицерина на смеси различного качеств. и колич. состава (напр., шоколадных смесей). Описаны методика проведения испытаний и прибор для измерения консистенции смесей. С. Светов

51849. **Исследование процессов студнеобразования фруктовых конфетных масс коническим пластометром. Кузнецова Л. С., Соколовский А. Л.,** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 668—672 (рез. англ.) См. также РЖХим, 1958, 37862.

51850. **Идентификация сахарина и дульцина в бисквитах и шоколаде при помощи хроматографии на бумаге. Вьетти-Микелина** (Riconoscimento cromatografico della saccarina e della dulcina nei biscotti e nel cioccolato. Vietti-Michelina Maria), Chimica e industria, 1956, 38, № 5, 392—393 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Около 5 *г* измельченного продукта завертывают в целлофан и помещают в ~ 150 *мл* этилового спирта (95° на 8 час. Экстракт сгущают до 1 *мл*, наносят на бумагу Ватман № 1 и хроматографируют, применяя в качестве р-рителя смесь NH_4OH (уд. в. 1,88) и бутанола (1 : 4). Через ~ 12 час. бумагу сушат при $\sim 20°$ и изучают в свете Вуда. Ванилин, обычно присутствующий в продукте, дает темно-лиловое пятно в середине расстояния между местом нанесения экстракта и фронтом подвижного р-рителя. (R_f 0,5). Для определения сахарина половину листа, ближайшую к месту нанесения экстракта, обрабатывают 1%-ным р-ром α-нафтиламина в 95° спирте с добавлением 4—5 капель насыщ. водн. р-ра Cu ацетата и 2—3 капель лед. уксусной к-ты. Сахарин дает фиолетовое пятно ($R_f \sim 0,1$). Другую половину хроматограммы обрабатывают смесью равных кол-в конц. HNO_3 и ацетона. Дульцин дает желтое пятно ($R_f \sim 0,8$). Г. Новоселова

51851. **Определение жира в кондитерских изделиях. Канторер И. Е.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 44—45

К 5—10 *г* продукта добавляют 100 *мл* толуола, взбалтывают и настаивают в течение нескольких часов, затем 20—25 *мл* р-ра переносят в сухую взвешенную колбу, помещают на песчаную баню, после удаления толуола сушат при 100—105° до постоянного веса. Метод пригоден для определения содержания жира в изделиях из сои и шоколада. Пробы орехового ядра, соевой муки, печенья предварительно кипятят с HCl (на 5 *г* 100 *мл* 4 н. HCl). Г. Н.

51852. **Изменение состава клюквы при хранении. Войтенко Ф. П.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 1, 36—37

Изучен ход уменьшения экстрактивности клюквы. При хранении клюквы до конца ноября содержание экстрактивных в-в снизилось на 46,8%, кислотность на 73,5%, влажность на 44%. В среднем за месяц потери экстрактивных в-в составляли 6,7%, снижение кислотности 0,31% и влажности 2,1%. Следует для переработки заготовлять клюкву с высшей экстрактивностью (осенней съемки), заготовленную клюкву необходимо перерабатывать немедленно. Г. Н.

51853. **Торможение прорастания картофеля ионизирующими излучениями. Йосикава** (Yoshikawa Seiji), Эиё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1957, 10, № 1, 5—8 (японск.)

51854. **Изменение физико-химических свойств некоторых сортов яблок в зависимости от условий хранения. Накчюнайте Э., Пигулявичюте Я.,** Сб. студ. научно-исслед. работ. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 8, 145—149

Яблоки, хранившиеся при низкой т-ре и высокой относительной влажности воздуха, теряли в весе меньше, чем в условиях обыкновенного подвала. Бумажная обертка задерживает выделяемую яблоками CO_2, что повышает их стойкость и замедляет снижение кислотности. Яблоки, упакованные в бумагу, теряли в весе меньше, чем упакованные в стружку. Оптимальные условия хранения яблок: т-ра +0,5, −0,5° и относительная влажность воздуха 85—95%. Г. Н.

51855. **Изучение методов сохранения цвета зеленого горошка. 1. О содержании хлорофилла в разных сортах зеленого горошка. Хиэда, Хидзиката** (Hieda Fukuji, Hijikata Hisatsune), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 1, 3—6 (японск.)

51856. **Газовое холодильное хранение в Англии. Часть 2. Вальтерс** (Refrigerated gas storage. Part 2. Walters Leo), Food in Canada, 1957, 17, № 12, 14, 16 (англ.)

Указывается на необходимость строгого контроля т-ры, относительной влажности воздуха и содержания O_2 и CO_2 в атмосфере камеры хранения плодов. Для измерения т-ры рекомендуют пользоваться термометром сопротивления. Описаны современные приборы для определения содержания CO_2, O_2 и влажности воздуха. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 37879. Т. Сабурова

51857. **Замороженные плоды и овощи. Асерете** (Frutas y verduras congeladas. Acerete A.), Inform. conserv., 1957, 5, № 39, 4—6 (исп.)

Дано объяснение терминов, связанных с обработкой пищевых продуктов холодом, описаны преимущества быстрого замораживания: сохраняются вкус и цвет свежих продуктов, не требуются банки. Преимущества быстрого и мгновенного замораживания по сравнению с медленным замораживанием: до минимума уменьшаются разрушение тканей, деятельность ферментов, окисление, брожение и развитие микроорганизмов. Органолептич. свойства и питательность продуктов изменяются мало. При быстром замораживании отрицательное влияние холода на белки незначительно. Сохраняется бо́льшая часть витаминов. Описана история развития консервирования пищевых продуктов замораживанием и приведены статистич. данные о произ-ве и потреблении замороженных продуктов в США. Г. Логинова

51858. **Хранение сушеной хурмы с применением сернистого ангидрида. Иномата Моитиро,** Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 1, 15 (японск.)

51859. **Ацетилметилкарбинол в маринадах. Сообщение 1. Амбанелли, Паттера** (L'acetilmetilcarbinolo nelle conserve all'aceto. (Nota I). Ambanelli Giorgio, Pattera Marisa), Ind. conserve, 1957, 32, № 3, 179—182 (итал.)

Ацетилметилкарбинол (I) содержится в винном уксусе в кол-ве 200—800 *мг/л*. Показано, что содержание

I при хранении винного уксуса существенно не изменяется и может служить показателем натуральности уксуса. Содержание I в маринаде может снижаться в процессе хранения овощных маринадов с уксусом, поэтому его определение не может быть использовано для установления натуральности уксуса, входящего в состав заливки. Рассмотрены превращения I в цикле 2,3-бутиленгликоля. Описан метод определения I в маринадах. И. Скурихин

51860. **Вишни в сиропе. Марсе** (Travail des cerises. Confisage des cerises. Marsais J.), Rev. fabricants confis. chocolat., confit., biscuit, 1957, **32**, août, 34—36 (франц.)

Вишни выдерживают несколько часов в воде, содержащей SO_2, которую затем заменяют чистой водой, подогреваемой до кипения. После быстрого охлаждения воду заменяют сахарным сиропом (подкрашенным эритрозином или другим красным красителем) плотностью ~ 20° Bé и в течение нескольких дней обрабатывают сахарным сиропом при 70—75°, последовательно увеличивая его плотность до 24, 28, 32 и 36° Bé. Начиная с 30° Bé, сахарозу в сиропе заменяют глюкозой. М. Серебряков

51861. **Сухие плоды в порошке как сырье для производства джема и мармелада. Кирххофф** (Obstsprühpulver als Rohstoff für die Konfitüren- und Marmeladenherstellung. Kirchhof Hans), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, **49**, № 15, 320—322 (нем.)

Во избежание искусств. ароматизации и подкрашивания предлагается при произ-ве варенья и мармелада с использованием сульфитированных ягод, плодов и пульпы заменять часть их сухими порошкообразными ягодами или плодами, высушенными в токе воздуха или инертного газа при т-ре ⩽ 60°. Приведены рецептуры с введением 20% плодово-ягодных порошков, обеспечивающие получение изделий с натуральным ароматом и цветом. М. Серебряков

51862. **Уменьшение веса мякоти плодов в компотах после стерилизации. Копец** (Ubývání váhy dužniny kompotů po sterilaci. Kopec Karel), Průmysl potravin, 1958, **9**, № 1, 39—43 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучены причины изменения веса мякоти плодов в компотах. Эти изменения связаны с механич. свойствами мякоти и действием диффузионно-осмотич. сил. В процессе стерилизации и сразу после нее изменения веса тем больше, чем выше осмотич. давление. В процессе хранения наступает равновесие. Из резюме автора

51863. **Химические изменения в зеленом горошке во время его обработки в консервной промышленности. Сехеньи** (Zöldborsóban fellépő kemiai változások a konzervipari feldolgozás folyamán. Széchényi Lászlóné), Élelm. ipar, 1957, **11**, № 2, 62—64 (венг.)

Изучены хим. изменения при бланшировании и стерилизации горошка. При бланшировании наблюдается изменение веса на ±5% в зависимости от сорта и зрелости. При т-ре 96° ферменты разлагаются за 30—60 сек. и теряется 20% общего N и 40% N аминокислот. При стерилизации содержание азота в соке доходит до 0,2—0,3%, отношение азота свободных аминокислот к общему азоту по отношению к установившемуся после бланширования повышается (разложение белков). Содержание сухих в-в, нерастворимого в спирте осадка и лимонной к-ты уменьшается, осадок состоит из почти чистой амилозы. Г. Юдкович

51864. **Технология производства виноградного и яблочного соков. Вегер** (La technologia dei succhi d'uva e di mele. Weger Bruno), Riv. viticolt. e enol., 1957, **10**, № 6, 183—192 (итал.)

Описана технология произ-ва прозрачных и мутных соков. Рассмотрены методы их стабилизации. Приведены схемы произ-ва яблочного и виноградного соков. И. Скурихин

51865. **Научные основы производства и хранения виноградного сока. Часть 2. Гарино-Канина, Сударио** (Fondamenti scientifici della tecnica della preparazione e della conservazione dei succhi d'uva naturali. Parte 2. Garino-Canina E., Sudario E.), Riv. viticolt. e enol., 1957, **10**, № 8, 267—273 (итал.)

Описаны основы технологии виноградного сока, приведен хим. состав виноградного сока района Асти (Италия). Часть 1 см. РЖХим, 1958, 9684. И. Скурихин

51866. **Определение содержания неорганических веществ в соке винограда префектуры Яманаси и определение его радиоактивности. Кагами** (Kagami Motoo), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, **4**, № 3, 92—96 (японск.)

51867. **Содержание кислот и сахаров в апельсинном соке. Маэда Сэйити, Йосикава Сэйдзи,** Хиноицу канри, Statist. Quality Control, 1957, **8**, № 11, 783—786 (японск.)

51868. **О пригодности N-бромсукцинимидного метода для определения аскорбиновой кислоты в плодовых соках. Шаллер, Рафай** (Über die Brauchbarkeit der N-Bromsuccinimid-Methode für die Vitamin C — Bestimmung bei Fruchtsäften. Schaller Alfred, Raffay Gotelinde), Fruchtsaft-Ind., 1957, **2**, № 6, 201—209 (нем.; рез. англ., франц.)

N-бромсукцинимид (I), как окислитель первичных и вторичных спиртов был использован Баракатом для колич. определения *l*-аскорбиновой к-ты. Продукты р-ции: сукцинимид, дегидро-*l*-аскорбиновая к-та и HBr. Титрованный р-р I готовят растворением в горячей дистил. воде; после охлаждения и разбавления титр р-ра устанавливают по *l*-аскорбиновой к-те. Р-ция протекает в уксуснокислом р-ре количественно и быстро. Конец р-ции определяют йодометрически, так как после окисления *l*-аскорбиновой к-ты I немедленно реагирует с KJ, выделяя свободный J_2, дающий с крахмалом голубое окрашивание. При титровании соков окрашивание серовато-коричневое, серовато-голубое до фиолетового. Для осветления экстрактов и соков можно применять реактив Карэ $[K_4Fe(CN)_6 + Zn(C_2H_3O_2)_2]$. Р-ция специфичная. Приведен перечень органич. соединений и солей, не мешающих определению. Сульфиды, сульфиты, SO_2, тиосульфаты, тиомочевина мешают р-ции. Влияние связанной H_2SO_3 изучается. Для соков, бедных аскорбиновой к-той, ошибка определения ±5%. Описан способ приготовления I. Библ. 46 назв. Б. Кафка

51869. **Улучшение качества соков и концентратов из грейпфрута. Уэнзел, Мур** (Increased utilization of grapefruit through improvement in quality of processed products. Wensel F. W., Moore E. L.), Citrus Ind., 1957, **38**, № 8, 12—15, 22—23 (англ.)

Обзор работ по культуре грейпфрута и продуктам его переработки во Флориде с 1936—1937 по 1955—1956 гг. А. К.

51870. **Изучение производства плодовых соков и безалкогольных напитков, содержащих соки, в Японии. Сиоири** (Sioiri Hideji), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan., 1957, **31**, № 5, A63 — A66 (японск.)

Приведены данные, характеризующие рост произ-ва в Японии безалкагольных соков, напитков, содержащих соки. Описаны технологич. схемы произ-ва напитков. Г. Н.

51871. **Аналитическое обнаружение добавления концентратов к сокам. Вегер** (Der analytische Nachweis von Konzentratzusatz. Weger Bruno),

Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 4, 128—131 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучена возможность определения добавления концентрата к свежему соку при произ-ве последнего или получения сока разбавлением концентрата. Сок, подвергнутый кратковременной тепловой обработке, не содержит оксиметилфурфурола, который присутствует в концентратах соков в кол-вах, зависящих от длительности концентрирования, содержания к-т и сахара. Присутствие оксиметилфурфурола в соке, и следовательно, добавление концентрата или получение сока путем разбавления концентрата можно определить методом хроматографии на бумаге с р-рителем бутанол — этанол — вода (4 : 1,1 : 1,9) и проявителем *n*-анизидинфталевая к-та (*R*, 0,79). М. Серебряков

51872. Орехи, употребляемые в пищу. Андо Иосиаки, Фурута Морио, Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, **4**, № 1, 16-20 (японск.)

Приведены данные, характеризующие состав и пищевую ценность ядра различных орехов. Г. Н.

51873. Успехи в молоковедении.— (Reviews of the progress of dairy science.—), J. Dairy Res., 1958, **25**, № 1, 125—145 (англ.)

Обзор литературы за 1955—1957 гг. по физ.-хим. свойствам молока, его составу и методам анализа, по фальсификации молока и методам ее обнаружения, а также по созреванию сыра. Библ. 131 назв. А. П.

51874. Новый молочный завод в Нэрбё.— (Det nye Naerbø Meierri. Landets mest moderne produksjonsmeieri.— Kapasitet 10 millioner kg.—), Meieriposten, 1956, **45**, № 43, 855—859 (норв.)

Описан наиболее современный в Норвегии молочный з-д. В молочном цехе находятся 5 сепараторов Вестфалия и 3 пластинчатых пастеризатора Альфа (2 для пастеризации молока пропускной способностью 15 000 *л* в час и один для пастеризации сливок с удалением воздуха). В цехе масла маслоизготовитель Кольдинга на 5000 *л*. В сырном цехе 3 котла для варки сыра и пресс. Л. Кондратьева

51875. Химический состав и свойства молока коров Араратской низменности. Магакян А. Т., Давтян М. М., Тр. Арм. н.-и. ин-та животноводства и ветеринарии, 1957, 2, 181—191 (рез. арм.)

Содержание сухих в-в в молоке коров Араратской низменности в среднем (в %) 12,45—13,2 при колебаниях 11,95—13,62; сухих обезжиренных в-в соответственно 8,49—8,69 и 8,26—8,94; казеина 2,61—2,75 и 2,24—2,92, белка 3,27—3,40 и 3,07—3,71; молочного сахара 4,57—4,58 и 4,36—4,78; жира 3,99—4,42 *г*/100 *мл* и 3,45—4,86 *г*/100 *мл*. Кислотность молока в среднем 16,5—18,8° при колебаниях 14,5—18,3°; плотность соответственно 28,5—29,3° и 27,0—30,5°; сычужная свертываемость 9—12,3 мин. и 5,5—18,15 мин.; содержание витамина С в 1 *л* молока 12,95—14,36 *мг* и 9,43—21,37 *мг*. Приведены данные содержания минер. в-в в молоке. Из резюме авторов

51876. Исследование радиоактивности молока коров. Садчиков С., Андреева О., Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 34—35

Молоко исследовали эманационным методом при помощи фонтактоскопа. Конц-ия эманации в молоке составляет от $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ до $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ *кюри* в 1 *л*. Майское молоко более активно, чем февральское, что объясняется пастбищным содержанием скота в мае. Молоко повышенной жирности обладает большей активностью. Наибольшую активность имеет масло. А. Прогорович

51877. Влияние условий перекачки надоенного молока на его кислотность и вкус. Мак-Лауд, Андерсон, Дауд, Смит, Глейзьер (The effect of various pipeline milking conditions on the acid degree and flavor score of milk. MacLeod Patricia, Anderson E. O., Dowd Leonard R., Smith Arnold C., Glazier Lynn R.), J. Milk and Food Technol., 1957, **20**, № 7, 185—188 (англ.)

Исследовано влияние метода перекачки молока на молочной ферме в охладительную ванну и его подъема в молокопроводе на окисление и прогоркание молока. Применялась непрерывная и периодич. перекачка молока насосом с подъемом от 1,2 до 2,5 *м*. Непрерывная перекачка вызывала значительно большее окисление (в среднем на 14%) и прогоркание (в среднем на 18%), чем периодич. перекачка. Подъем молока в молокопроводе, независимо от высоты подъема, способствовал повышению кислотности в среднем на 40%. Кислотность молока, охлажденного до 2—3° и хранившегося в холодильнике 3 суток, возрастала в арифметич. прогрессии. Установлена зависимость между кислотностью и степенью прогоркания молока. М. Бенсон

51878. Фосфатиды и их значение для окислительных процессов в молоке и молочных продуктах. Копс (Wat zijn fosfatiden? Hun betekenis in het oxydatieve proces bij melk en melkprodukten. Koops J.), Zuivel, 1957, **63**, № 19, 427, 429, 431 (гол.)

Отмечена легкая окисляемость ненасыщ. к-т фосфатидов (I) молока по сравнению с молочным жиром, что легко устанавливается аппаратом Варбурга по величине потребления O_2. Добавление окисленных I к снятому молоку сообщало ему посторонний привкус. I принимают участие в образовании сального привкуса сухого молока. Найдено, что величина pH и следы Cu сильно влияют на величину поглощения O_2 коровьим маслом при холодильном хранении. К. Герцфельд

51879. Охлаждение молока во флягах. Фрамхус, Морк, Сульберг, Истгор (Prøve med mjølkekjøler. Framhus Olav, Mork R., Solberg Peter, Ystgaard O. M.), Meieriposten, 1957, **46**, № 48, 940—945 (норв.; рез. англ.)

Проведены испытания приспособления «Норлет» турбинного типа для охлаждения молока во флягах. Молоко охлаждается водопроводной водой с напором 0,25—0,50 *кг/см²*. Вода циркулирует внутри погруженной в молоко вращающейся трубчатой U-образной мешалки, а также омывает наружную поверхность фляги. Молоко во фляге емк. 50 *л* охлаждается с 35° до т-ры на 2° выше т-ры охлаждающей воды за 20—30 мин. при расходе 4,9 *л* воды на 1 *л* молока. При большем расходе воды охлаждение ускоряется. Вес приспособления 4,7 *кг*. М. Бенсон

51880. Электротепловой пластинчатый пастеризатор косвенного действия (для молока). Виноградов Е., Карасенко В., Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 15—18

Описание устройства. Приведены принципиальная схема пастеризатора и схема управления и сигнализации. А. П.

51881. Пастеризация молока ультразвуком. Васильевская О., Кобзикова Е., Сметаненко Е., Шматова М., Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 28—29

Лабораторные исследования молока, обработанного ультразвуком (УЗ), показали, что обработка УЗ значительно снижает общую обсемененность молока и титр кишечной палочки. Цвет, запах и вкус молока при этом не меняются. При хранении в течение 4—5 час. кислотность проб молока, обработанного УЗ, не повышалась, в то время как в контрольных пробах она возрастала. Сконструирована опытная установка для одновременной пастеризации и гомогенизации УЗ свежего и восстановленного молока. Производительность машины 10 *л/мин* при установочной мощности до 20 *квт*. Приведена схема установки. А. П.

51882. **Автоматическое регулирование температуры и предохранительные устройства в пастеризаторах для длительной пастеризации молока. Ло** (Automatische temperatuurregeling met beveiliging bij laagpasteurisatisatie. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1957, **63**, № 12, 239—241, 243; № 13, 264—265, 267 (гол.)

Описание принципиальных схем. К. Г.

51883. **Стерилизация молока при высокой температуре. Гаммак** (High temperature sterilization of milk on the continent. Gammack D. B.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, **10**, № 2, 76—80 (англ.)

Из новых приемов обработки с применением установок для нагревания молока выше точки его кипения на отдельных з-дах сгущенного молока в Англии практикуется нагревание исходного молока до 110—150° 0,5—5,0 мин. и готового продукта до 150°; при произ-ве сгущенного молока с сахаром применяется нагревание сырого молока перед сгущением до 107—120°. В произ-ве сухого молока барабанным способом исходное молоко нагревают до 71°, распылительным способом — до 88°. В Швейцарии уперизацию сырого молока применяют в произ-ве шоколадного молока (при 140—143°, с последующей стерилизацией готового продукта в автоклаве 10—20 мин.), сливок, сгущенного и сухого молока и спец. молочного продукта «овомальтин». В Голландии двухступенчатое нагревание молока на трубчатых престерилизаторах Шторка цо 135—140° практикуют для произ-ва шоколадного молока и до 117—150°, с последующей стерилизацией готового продукта при 106—117° на установках непрерывного действия, для произ-ва сгущенного молока. Подсгущенное молоко перед сушкой распылительным способом подогревают до 95°. Продукты, приготовленные указанными способами, по качеству и прочности выше обычных продуктов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 41424. Г. Титов

51884. **Предотвращение повторного заражения молока посредством «сухой» работы. Годберсен** (Die Verhütung von Re-infektionen durch «trockenes» Arbeit. Godbersen G.), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, **77**, № 26, 865—866 (нем.)

Обсуждаются причины и меры предупреждения повторного заражения молока кишечной микрофлорой. В. Ф.

51885. **Привкус ацетона в молоке, обусловленный присутствием** *Bacterium cloacae.* **Джонс** (Acetone taint in milk due to *Bacterium cloacae.* Jones G. Elis), J. Dairy Res., 1956, **23**, № 1, 21—23 (англ.)

Результаты бактериологич. анализов показали, что появление в молоке порока, называемого «привкус ацетона», может возникать не только при заболевании коров кетозом, но и в результате жизнедеятельности микроорганизмов кишечной группы *Bact. cloacae.* Остальные виды этой группы не вызывают указанного порока. В. Новикова

51886. **Стандартизация методов анализа молока. Ансельми** (Standardizzazione dei metodi di analisi del latte. Anselmi Scipione), Rend. Ist. super. sanita, 1956, 19, № 10, 880—886 (итал.; рез. англ., нем., франц.); Latte, 1957, **31**, № 1, 29—31 (итал.)

Перечислены международные конференции по стандартизации методов анализов, рассмотрены трудности ее достижения. А. Марин

51887. **Контроль гомогенизации молока. Ло** (Controle op het effect van het homogenisatieproces. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1957, 63, № 46, 1035—1037 (гол.)

Степень гомогенизации молока определяют по его светопропусканию (С): смесь 1 *мл* молока и 5 *мл* 5 н. NH_4OH разбавляют 250 *мл* воды с т-рой 50—55°, по охлаждении измеряют С при 1020 *мμ*; С обработанного таким образом обезжиренного молока принимают за 100%, тогда молоко жирностью 4% имеет С 65%, с жирностью 3% С равно 70%, разность в жирности 0,2% соответствует изменению С на 1%. При давлении в гомогенизаторе 70 *ати* гомогенизированное молоко имеет С 60%, а при повышении давления до 140, 250 и 335 *ати* С возрастает до 70, 80 и 87%. К. Герцфельд

51888. **Доказательство разбавления молока водой в пробах свернувшегося молока. Сообщение I. Эфферн** (Über die Bestimmung des Fremdwassergehaltes in geronnenen Milchproben. I. Mitteilung. Effern Josef), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 3, 88-94 (нем.)

Исследования проводились с пробами цельного молока и молока, разбавленного водой на 10, 30 и 50 об.%. Установлено, что данные определения плотности, точки замерзания, содержания хлора и нитратов в пробах свернувшегося молока могут использоваться для доказательства разбавления молока водой только как ориентировочные. Наиболее надежным показателем является содержание золы в сыворотке, полученной при естественном сквашивании молока. Е. Жданова

51889. **Колориметрическое определение формалина в молоке. Аннибальди** (Determinazione colorimetrica della formalina nel latte. Annibaldi Sergio), Latte, 1958, **32**, № 2, 132—133 (итал.)

К 10 *мл* молока прибавляют 4—5 капель лед. уксусной к-ты и 5 *мл* реактива Дениже (13,55 *г* $HgCl_2$ и 36 *г* KJ в 1 *л* дистил. воды), фильтруют, к фильтрату добавляют 1 *мл* реактива (к 1 *л* 1%-ного водн. р-ра фуксина добавляют 20 *мл* $NaHSO_3$ плотностью 30° Bé и 10 *мл* конц. HCl, через 24 часа р-р обесцвечивается; хранится в темноте) и через 10 мин. 2 *мл* конц. HCl. Через 30 мин. фиолетовая окраска р-ра достигает максим. интенсивности, которую измеряют при помощи спектрофотометра в монохроматич. свете при длине волны 525 *мμ*. При слишком интенсивном цвете р-р разбавляют дистил. водой. В случае присутствия следов формалина в токе CO_2 от 100 *мл* молока с добавлением 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) отгоняют 20 *мл* дистиллята, который используют для проведения цветной р-ции. Таким образом можно определить кол-во муравьиного альдегида, содержащегося в молоке в конц-ии 1 *мг/л*. Г. Новоселова

51890. **Определение активного хлора в молоке по методу Воде. Юнггрен** (Iakttagelser vid bestämning av aktiv klor i mjölk enl. Wode. Ljunggren Bo), Svenska mejeritidn., 1956, **48**, № 6, 75—78, 81 (шведск.)

Реакция Воде для определения содержания в молоке хлорамина или свободного Cl, основанная на приобретении молоком в присутствии активного Cl синей окраски после добавления крахмала и KJ, в ряде случаев недостаточно точна. С целью повышения Бертельсен и Матссон применили р-р крахмала, содержащий NaCl. Такой р-р при ~ 20° сохраняется в течение 10 недель и позволяет получать положительную р-цию за 3 мин. при 10 *мг* активного хлора в 1 *л* молока, что соответствует 0,08 *г* хлорамина. Точность метода Воде зависит также от вида препарата, содержащего Cl, происхождения и обработки молока, кол-ва KJ, кол-ва и рода к-ты и т-ры. Необходима предварительная проверка реагентов с водой взамен молока, возможно окрашивание проб молока, не содержащих Cl, вызываемое резиновыми пробками. Л. Кондратьева

51891. **Об определении щелочных веществ, борной кислоты и боратов в молоке. Интрьери** (Sull'identificazione delle sostanze alcaline e sul riconoscimento dell'acido borico e dei borati nel latte. Intrieri Ferdinando), Latte, 1957, **31**, № 10, 671—672 (итал.)

Добавление щел. в-в к молоку, с целью уменьшения его кислотности, часто маскируется борной к-той.

В этом случае ализариновая проба не открывает добавленную щелочь. Для пробы на щелочь к 1 *мл* насыщ. р-ра пикриновой к-ты добавляют 2 *мл* молока. Смесь кипятят. В присутствии $NaHCO_3$ окраска не меняется. В случае присутствия Na_2CO_3 окраска желто-зеленая; в присутствии NaOH — красно-кирпичная. Для пробы на присутствие борной к-ты $\sim$ 5 *мл* молока подщелачивают несколькими каплями конц. р-ра NaOH или Na_2CO_3 (индикатор фенолфталеин) и добавляют немного маннита. В присутствии борной к-ты происходит обесцвечивание смеси, так как образовавшаяся маннитоборная к-та является более сильной, чем борная. При отсутствии борной к-ты смесь остается розовой. Открывается присутствие борной к-ты до 0,1%. К 5 *мл* испытуемого молока добавляют р-р водн. щел. бромтимолблау и несколько капель конц. р-ра NaOH или Na_2CO_3. Окраска смеси становится зелено-голубой. В присутствии борной к-ты при добавлении маннита окраска переходит в желтую. В отсутствие борной к-ты при добавлении маннита окраска не изменяется. Чувствительность р-ции до 0,01% борной к-ты. Т. Добрынина

51892. **Особенности подбора смешанных многоштаммовых заквасок. Гибшман М., Белоусова Н.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 19—20

При подборе культур для приготовления смешанной многоштаммовой закваски необходимо исключить из ее состава стрептококки-антагонисты, подавляющие развитие других компонентов, и вводить культуры *Str. lactis* и *Str. diacetilactis*, имеющие близкую энергию кислотообразования. Из резюме авторов

51893. **Организация станций, производящих качественные закваски для молочной промышленности. Кнез, Машек, Ведлих, Штадлер** (Výstavba propagačnich stanic předpokladem jakostnich provozních zákysů. Kněz V., Mašek J., Vedlich M., Stádler K.), Prûmysl. potravin, 1957, **7**, № 7, 310—313 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Получение качеств. заквасок зависит не только от качества используемого молока, но и от чистоты бактериологич. культур. Необходимо перед инокуляцией культуры молоко стерилизовать при 90—95° в течение 30 мин., при перемешивании, затем охлаждать до 10°, вносить культуру бактерий и снова нагревать до 22—23° так, чтобы закваска была изготовлена за 16—8 час. К концу нагревания т-ру снижают до 16—18°. Описано оборудование станции в Седльчанах. Б. Адамец

51894. **Подбор молочнокислых бактерий для производства кисломолочных продуктов. Богданов В., Банникова Л.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 10, 31—32

Исследована антибиотич. активность (АА) на тест-организмах (*Bact. coli* и *Bac. subtilis*) и стойкость по отношению к фенолу (I) и к желчи 32 штаммов молочнокислых бактерий (ацидофильных (АП) и болгарских палочек (БП), молочнокислых стрептококков-антагонистов (СА)). Некоторые штаммы БП и АП обладают одинаковой АА в отношении грамположительного и грамотрицательного тест-организмов. Большинство штаммов БП являются стойкими по отношению к **I**, большинство АП вследствие длительного культивирования в лабор. условиях потеряло эту способность. СА по АА в отношении грамположительного тест-организма оказались почти равноценными молочнокислым палочкам, в отношении грамотрицательного тест-организма — значительно слабее их. Исключением является *Str. diacetilactis*, который по АА почти равноценен молочнокислым палочкам. СА хорошо развиваются на гидролизованном молоке, содержащем 40% желчи. А. Прогорович

51895. **Отделение сыворотки в простокваше. Бертельсен** (Vassleavskiljning i filmjölk. Bertelsen Elo), Svenska mejeritidn., 1956, **48**, № 31, 407—410, 413 (шведск.)

Рассмотрено влияние на качество простокваши различных стадий обработки, даны рекомендации по технологич. режиму и методам контроля на отдельных этапах произ-ва для устранения возможности отделения сыворотки. Рекомендуется молоко пастеризовать 15—30 мин. при 90°, гомогенизировать стандартизованное молоко (жирность 3,0%) перед заквашиванием при 50° и давл. 150 *атм*. Продолжительность сквашивания молока не менее 20 час. при 19—22°. Перемешивать простоквашу следует при полном созревании. Л. Кондратьева

51896. **Влияние хлебных дрожжей на качество кефира. Дериглазов Я.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 41

О заражении кефира хлебными дрожжами, применяемыми в закваске для произ-ва кумыса. А. П.

51897. **Кумыс из обезжиренного молока коров. Митько В., Чирва Г., Постников А.,** Сб. студ. научно-исслед. работ. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 8, 310—312

Изложена техника приготовления кумыса из коровьего молока в производственных и домашних условиях. А. П.

51898. **Приборы, применяемые в производстве сгущенного и сухого молока. Часть 1. Контроль непрерывного сгущения молока. Бенуэлл** (Instrumentation as applied to the production of evaporated and dried milk. Part 1. Evaporator control. Benwell C. M. W.), Dairy Engng, 1957, **74**, № 9, 279—285 (англ.)

Рассмотрены методы автоматич. контроля основных параметров процесса сгущения молока в вакуум-аппарате: плотности и уровня продукта, давления (т-ры) греющего и сокового пара и т. д. Плотность рекомендуется контролировать прибором, основанным на принципе равномерного повышения точки кипения продукта с увеличением его плотности. Иллюстрируются два варианта применения прибора этого типа. Уровень продукта в вакуум-аппарате предпочтительнее регулировать прибором типа механич. дифференциального манометра, приспособленного для дистанционного наблюдения, вместо поплавкового регулятора. Приведены схема комплексного автоматич. контроля 2-ступенчатой вакуум-выпарной установки и схема контроля процесса предварительного подогрева молока в трубчатом подогревателе. Даны инструкции по установке, наладке и чистке приборов и коммуникаций. М. Бенсон

51899. **Изучение причин нерастворимости сухого молока. Герлсма** (Waarnemingen over het ontstaan van onoplosbaarheid in melkpoeder. Gerlsma S. Y.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1957, **11**, № 1, 83—97 (голл.; рез. англ.)

Добавление $CaCl_2$ к сгущенному обезжиренному молоку перед сушкой при 60° в течение 30 мин. увеличивало нерастворимость казеина. Добавление NaCl также увеличивает нерастворимость обезжиренного молока и молочного казеина. Добавление лактозы к молочному казеину в водн. р-ре перед распылительной сушкой увеличивает растворимость порошка. Увеличивает растворимость также добавление сахарозы, глюкозы и сорбита. Н. Баранов

51900. **Факторы, влияющие на дисперсность быстро растворяющегося сухого молока. Бокиан, Стюарт, Таппел** (Factors affecting the dispersibility of «instantly dissolving» dry milks. Bockian A. H., Stewart G. F., Tappel A. L.), Food. Res., 1957, **22**, № 1, 69—75 (англ.)

Установлено, что хлориды, ионы K и Na и лактоза располагаются на поверхности частиц молока, подвергнутого мгновенной сушке при распылении, тогда как Ca и белки остаются внутри частиц. Расположение легко растворимых компонентов на поверхности частиц обеспечивает быстрое их растворение. Н. Баранов

51901. **Потери тростникового сахара в образцах молока при хранении. Радфорд** (Loss of cane sugar in milk samples on storage. Radford A. J.), Rev. agric. et sucr. Ile Maurice, **1956, 35, № 5,** 266—269 (англ.)

Содержание добавленной сахарозы в образцах свежего и восстановленного сухого или сгущенного молока, консервированного формалином, при хранении при 20—30° снижалось. Потери происходили вследствие инверсии, за которой следовало уменьшение кол-ва редуцирующих сахаров. При хранении в холодильнике (4°) заметного уменьшения содержания сахарозы не установлено. В. Никонова

51902. **Сливочное и молочное мороженое. Лист** (Ice cream and ice milk. List William H., Jr), Canad. Dairy and Ice Cream J., **1957, 36, № 2,** 46, 50, 52 (англ.)

Обзорная статья. Отмечено, что в последние годы в США значительно возросло потребление мягкого, не закаленного мороженого. В большинство штатов предусматривают содержание в молочном мороженом молочного жира 3—6%, сухих обезжиренных в-в ⩾ 14%. М. Бенсон

51903. **Микрофотография в исследовании мороженого. Гранхус** (Kan en med fordel nytte mikrofotografi ved bedømmelse av iskrem? Granhus Einar), Meieriposten, **1957, 46, № 34,** 679—682 (норв.)

О применении микрофотографии в исследовании структуры мороженого и описание техники исследования. К. Г.

51904. **Контроль жиросодержания высокожирных сливок в потоке. Вайнберг А. Я.,** Приборостроение, 1957, № 5, 28

Экспериментально проверена возможность применения кондуктометрич. метода для автоматич. контроля содержания жира в высокожирных сливках в потоке с помощью измерительной ячейки проточного типа, установленной в лотке сепаратора у выхода высокожирных сливок. Расхождения между данными прибора и лабор. данными о содержании жира в сливках не превышают ± 0,5%. А. П.

51905. **Различие температурных режимов производства сливочного масла летом и зимой. Уилстер** (Varying manufacturing methods for summer and winter butter. Wilster G. H.), Milk Prod. J., 1957, 48, № 1, 14—15, 43—46 (англ.)

Молочный жир летних сливок с йодным числом 35 и выше имеет слабую консистенцию. Оптимальная температурная обработка заквашенных и сладких летних сливок: охлаждение после пастеризации до 19°, выдержка 6—8 час., охлаждение до 15—16°, выдержка до утра, охлаждение до 7,2—7,8° и сбивание; или глубокое охлаждение до 5—7° и 20-часовая выдержка при этой т-ре. Оптимальная температурная обработка зимних сливок с йодным числом < 32: охлаждение до 7,8°, выдержка 2 часа, подогрев водой в двухстенной ванне до 19°, выдержка 6 час., охлаждение до 16°, выдержка до утра, сбивание при 16°. При сбивании заквашенных сливок в пахте остается на 25—50% меньше жира, чем при сбивании сладких сливок. Т-ра масла перед удалением из маслоизготовителя должна быть < 18° для предупреждения выделения жидкого жира при ∼ 20° летом и для предупреждения крошливости и обеспечения мажущейся консистенции зимой. М. Бенсон

51906. **Обработка масла. I. Теория. Мюлдер, Бравер. II. Микроскопическое исследование дисперсности влаги в масле. Мюлдер, Бравер, Велле. III. Изменения дисперсности влаги при обработке масла. Мюлдер, Бравер, Велле IV. Применение теории обработки масла к маслоизготовителям различного типа и формовочным машинам. Мюлдер, Бравер** (The working of butter. I. Theory. Mulder H., Braver F. C. A. den. II. Microscopical estimation of the dispersion of the moisture in butter. Mulder H., Braver F. C. A den, Welle Tt. G. III. Changes in moisture dispersion coused by the working of butter, Mulder H., Braver F. C. A. den, Welle Th. G. IV. Application of the theory on the working of butter to workers of different types and to printing machines. Mulder H. Braver F. C. A. den), Nederl. melk-en zuiveltijdschr., 1956, 10, № 3—4, 199—205, 206—213, 214—229, 230—239 (англ.; рез. голл.)

Микроскопическое исследование дисперсности капель воды в масле показало, что масло представляет собой эмульсию высокой вязкости. При обработке часть диспергированных капелек воды сталкивается и сливается, а другая часть наоборот растягивается и дробится. Этот процесс зависит от градиента скорости перемешивания, вязкости масла, числа и размера капель в нем. Чем энергичнее обработка, тем выше дисперсность воды в масле. С этой точки зрения рассмотрены различные типы маслоизготовителей и формовочных машин. Н. Бойко

51907. **Совершенствование поточного способа производства сливочного масла. Сирик В.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 5, 21—26

Обзорная статья. А. П.

51908. **Увеличение производительности линий поточного производства масла. Лукьянов Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 14—16

Для повышения производительности проведено испытание линии с двумя маслообразователями. Высокожирные сливки с начальной т-рой 81° в нижнем цилиндре первого маслообразователя охлаждаются до 33—36°, в верхнем до 20—21°, затем поступают по молокопроводу во второй аппарат, где охлаждаются в нижнем цилиндре до 11—12°, и из верхнего цилиндра выходят с т-рой 14—16°. Консистенция вырабатываемого масла оценена в 23—25 баллов. Производительность линии 350—540 *кг/час.* Для подачи высокожирных сливок в маслообразователи может быть применен центробежный насос, создающий давл. ⩽ 2—2,2 *ати.* А. Прогорович

51909. **Способ посолки масла. Сернич К.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 41

Изложен способ приготовления солевого р-ра и посолки масла, обеспечивающий получение масла без горького привкуса при содержании 1,5% соли. А. П.

51910. **Реология сливочного масла. Такано,** Кобунси, 1957, 6, № 63, 282—284, 289 (японск.)

51911. **Изменение содержания диацетила и ацетоина в кислосливочном масле при непродолжительном хранении его в различных условиях. Брандль** (Veränderungen des Diacetyl- und Acetoingehaltes von Sauerrahmbutter ben Kurzlagerung unter verschiedenen Bedingungen. Brandl Ernst), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 2, 117—124 (нем.)

Брикеты масла весом по 125 *г*, упакованные в пергамент или алюминиевую фольгу, хранили в течение 10 дней в темном месте при 3, 12 и 20°. Установлено, что влияние кислорода воздуха на содержание ароматич. в-в в масле менее значительно, чем влияние т-ры. Различные упаковочные материалы оказывают влияние на стойкость масла в хранении, но не существенно влияют на содержание ароматич. в-в в масле.

Изменения балльной оценки вкуса и аромата масла в указанных условиях хранения не согласуются с изменением содержания диацетила и ацетоина в масле. А. Годель

51912. **К вопросу об объективной оценке качества сливочного масла при длительном хранении. Ермакова П. М.**, Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 128—134

Изучены объективные показатели качества масла (кислотность жира и плазмы раздельно, аминный азот плазмы, pH плазмы, индукционный период окисления жира, способность масла к плесневению и каталазное число) для определения срока его хранения. Установлено, что наибольшее соответствие со стойкостью масла имеет каталазное число и способность масла к плесневению (СП). Масло, имевшее при закладке каталазное число $\leqslant$ 65 ед., выдержало установленный срок хранения (7 месяцев для несоленого и 9 месяцев для соленого сливочного масла) без пересортицы. Масло, не обнаружившее при закладке на хранение СП, хранилось без пересортицы 10—12 месяцев; масло, обнаружившее СП, в большинстве случаев хранилось без пересортицы $\leqslant$3—5 месяцев. А. Прогорович

51913. **Обнаружение посторонних жиров, добавленных к сливочному маслу. Витальяно, Д'Амброзио** (L'aggiunta di grassi estranei ed il loro accertamento nel burro. Vitagliano M., D'Ambrosio A.), Latte, 1957, **31**, № 1, 15—26 (итал.; рез. франц., англ.)

Установлено, что число Вольного (характеризующее содержание летучих растворимых к-т) является самым чувствительным и основным показателем натуральности сливочного масла. Различные пробы сливочного масла имели число Вольного 25,0—31,2, а пробы маргарина 3,8—7,5. Определение витамина А и синтетич. красителей ввиду произ-ва в Италии маргарина, содержащего их, непригодно. Определение т-ры плавления токоферолацетата позволяет установить добавку к сливочному маслу некоторых растительных масел в кол-ве до 5%. Библ. 63 назв. А. Марин

51914. **О содержании микроэлемента никеля в пищевых жирах и других продуктах питания. Лагони, Мертен** (Über das Vorkommen des Spurenelementes Nickel in Nahrungsfetten und anderen Nahrungsmitteln. Lagoni H., Merten D.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1957, **9**, № 1, 73—78 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены данные, характеризующие содержание Ni в различных пищевых продуктах, напр. в масле содержится Ni до 0,003 $\gamma/г$, в маргарине и других пищевых жирах до 0,006, в плодах и овощах до 3,5, в кофе 0,38, в пиве и яблочном соке 0,1, в варенье 2,0, в масле какао до 0,0004, в говядине 0,002, в рыбе до 0,068 (в сухом в-ве), в мясе индейки 0,002, в супе из говядины 2,0, в яблочном компоте 46,0, в квашеной капусте 54—129, в картофеле, жаренном в масле, 79,0. В. Никонова

51915. **О свойствах молока для производства сыра. Овербю** (Maelkens egnethed til ost. Overby Anker Jul), Nord. mejeri-tidsskr., 1957, **23**, № 2, 22—24, 21 (датск.)

Обзорная статья. К. Г.

51916. **Влияние температуры при свертывании молока. Свартлинг, Линдгрен** (Värmningstemperaturen vid ystningen och syrningskulturen. Swartling P., Lindgren B.), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 47, 643—646, 649 (шведск.)

Установлено, что скорость сбраживания сахара в шведских твердых сырах возрастает со снижением т-ры или с сокращением длительности горячей обработки сырной массы в котле. Это объясняется чувствительностью применяемых культур бактерий к т-ре варки твердых сыров, которая не только тормозит рост бактерий, но разрушает их при т-ре $\geqslant 40°$. При замедленном сбраживании сахара в сыре и вместе с тем замедленном образовании к-т повышается опасность развития в сырной массе посторонних бактерий, а следовательно, и опасность снижения качества сыра, что можно предупредить подбором режима сквашивания. Для шведских твердых сыров требуются культуры, обеспечивающие в равной мере как образование к-ты, так и образование газов, тогда как для сыра чеддер достаточно только образование к-ты. Л. Кондратьева

51917. **О плотности сычужных сгустков и синерезисе молока в зоне Верхнегукасянского сырзавода. Ванецян Т. А.**, Тр. Ереванск. зоотехн. вет. ин-та, 1957, вып. 21, 135—138

Изучение характера изменений свойств сычужных сгустков в зависимости от кислотности и групп желатинизации молока показало, что существует обратная зависимость между плотностью молока и желатинизацией, а также между длительностью желатинизации молока и кол-вом выделившейся сыворотки. Вычислены коэф. корреляционной зависимости. А. Прогорович

51918. **Нарушения кислотообразования при производстве сыра. Копп** (Säuerungsstörungen bei der Käsefabrikation. Kopp E.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 71, 482 (нем.)

Обсуждаются причины замедленного кислотообразования при произ-ве эмментальского сыра в летнее время года и мероприятия по его предупреждению Р. К.

51919. **Обнаружение в молоке и сырах *Streptococcus lactis*, обладающих подавляющими и стимулирующими свойствами. Частота встречаемости этих стрептококков в сыром молоке и сырах, вырабатываемых в хозяйствах различных районов Франции. Шевалье, Фурно, Лефевр, Мокко** (Mise en évidence des streptocoques lactiques inhibiteurs et stimulants dans le lait et les fromages. Fréquence de ces streptocoques dans le lait cru et les fromages fermiers produits dans différentes régions de France. Chevalier R., Fournaud, Jeanne, Lefebvre Elisabeth, Mocquot G.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, **E6**, № 2, 117—137 (франц.)

Описан метод учета и выделения молочнокислых стрептококков (МС) с подавляющими и стимулирующими свойствами, сущность которого заключается в одновременном посеве в питательную среду соответствующего разведения исследуемого образца и тест-организма; в качестве последнего используется молочнокислая палочка (*Lactobacillus lactis*) (МП). Чашки Петри выдерживают в течение 24 час. при 15—22° (для роста МС и диффузии образуемых ими в-в), затем при 30—37° для роста МП. При наличии колоний МС с подавляющими свойствами вокруг них образуется прозрачная зона (при общем мутном фоне среды). Если МС обладают стимулирующими свойствами, то вокруг их колоний отмечается усиленный рост МП. При исследовании молока и сыров из различных районов Франции в 20—25% образцов обнаружено наличие МС, образующих низин. Кол-во таких МС по отношению к кол-ву штаммов, выделенных из всех исследованных образцов, составляло 2%. Многие образцы содержали МС, стимулировавшие рост МП. В. Богданов

51920. **Сыр бра. Дельфорно** (Il formaggio bra (monografia). Delforno Giovanni), Mondo latte, 1956, **10**, № 11, 740—744; № 12, 807—810 (итал.)

Дана характеристика сыра бра, изготовляемого в Пьемонте из коровьего молока или с добавлением ¹/₃ овечьего молока. Сыр обладает солено-сладковатым вкусом с более или менее острым привкусом, мягкий или твердый (в зависимости от степени созревания) с мелкими глазками, полужирный (сухое в-во содержит 20—42% жира). Описана технология произ-ва сыра бра (в основном подобная технологии произ-ва эдамского сыра, вырабатываемого в Голландии) из молока коров пьемонтской породы, содержащего 3,8—4% жира. Молоко вечернего удоя хранят в луженой таре (~50 л) до утра, снимают сливки и добавляют молоко утреннего удоя (с которого зимой также снимают сливки). В последнее время изготовляют сыр и из цельного или полуснятого молока. Молоко нагревают при помешивании до 27—30° (зимой до 30—32°, иногда до 32—35°), добавляют 10—15 *мл*/100 *л* р-ра сычужного фермента, для свертывания зимой в течение 40—45 мин., в остальное время года 25—30 мин. А. Марин

51921. **Посторонние примеси в сыре. Аннибальди** (Le sostanze estranee nel formaggio grana. Annibaldi Sergio), Latte, 1957, 31, № 4, 247—248 (итал.)

Для обнаружения инородных примесей в сыре пармезан-реджиано суспензию сыра в горячей воде просасывают через плотный бумажный фильтр и микроскопируют остаток. В 30 *кг* сыра найдено 9 *г* посторонних предметов (волоски, мелкие кусочки ниток, растений, насекомых). Рассмотрены пути попадания их в сыр на разных фазах его произ-ва и меры его предотвращения (начиная с процеживания молока). А. Марин

51922. **Принцип оценки слоистого и мягких сыров. Бреде** (Beurteilungsgrundsätze für die Bewertung von Schnitt- und Weichkäse. Brede Herbert), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 20, 676—677 (нем.)

Предлагается изменение схемы органолептич. оценки слоистого и мягких сыров: раздельно оценивать вкус 10 и запах 3 баллами. Р. К.

51923. **Процентный выход сыра, стоимость продукта и качество сыра в зависимости от содержания жира в сыре. Томан** (Der Fettgehalt des Käses und seine Beziehung: a) zur prozentischen Käseausbeuto, b) zum wirtschaftlichen Wert der Produkte und c) zur Qualität des Käses. Thomann W.), Schweiz. Zbl. Milchwirtsch., 1957, 46, № 33, 5 (нем.)

Обзорная статья. В. Н.

51924. **Расчет выходов сливочного масла и сыра при производстве сыра пармезан. Маньяни** (Calcolo pratico di resa in burro e formaggio nella fabbricazione del formaggio grana. Magnani Marte), Latte, 1957, 31, № 1, 47—48 (итал.; рез. франц.)

Описан практич. метод расчета, основанный на данных анализов цельного и снятого молока и сыворотки и определения влажности масла и сыра. А. Марин

51925. **Борьба с плесневением сыра. Харпер** (Mold control in cheese. Harper W. J.), Milk Prod. J., 1955, 46, № 12, 13, 58—59 (англ.)

Рассмотрены различные способы борьбы с плесневением сыров в процессе созревания с точки зрения их эффективности и безвредности для потребителя. Наиболее эффективны упаковка в вакууме, обработка УФ-, ИК- и рентгеновскими лучами, а также обработка сорбиновой и диметилдихлорянтарной к-тами. В. Новикова

51926. **О маслянокислом брожении в сыре и его подавлении низином. Винклер** (Über die Buttersäuregärung im Käse und ihre Bekämpfung mit Nisin. Winkler Siegfried), Österr. Milchwirtsch., 1957, 12, № 17, 273—274 (нем.)

Обзорная статья о причинах вспучивания сыра, источниках попадания в молоко и сыр возбудителей маслянокислого брожения и о применении в сыроделии низинобразующих культур стрептококков. В. Н.

51927. **Применение бактериофагов в производстве сыра. Киносита**, Хакко кекайси, J. Ferment. Assoc. 1955, 13, № 9, 5—7 (японск.)

51928. **Некоторые данные о применении шарикового компрессора для оценки качества сыра. Уирмот** (Some reflections on the performance of the ball compressor in cheese testint. Wearmouth W. G.), Dairy Inds, 1955, 20, № 9, 726—729 (англ.)

51929. **Уперизация молока и механизация производства швейцарского сыра. Тома** (Despre uperizarea laptelui şi mecanizarea fabricarii şvaiţernului. Toma C.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 9, 4—5 (рум.)

Приведены схема процесса уперизации молока и схема финского способа механизации процесса произ-ва швейцарского сыра (применение сырных ванн емк. 6000 *л* (вместо 1000 *л*) с механизированной загрузкой, обработкой калье и выгрузкой и применение гидравлич. прессов). А. Марин

51930. **Развитие механизации в сыроделии, в частности развитие сыроизготовителей Штейнеккера. Эйзенрейх, Йордан** (Zur geschichtlichen Entwicklung des Käsefertigers, insbesondere des Steinecker-Käsefertigers. Eisenreich L., Jordan J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 4, 243—244 (нем.)

51931. **Гигиена и качество сыра. Мадсен** (Hygiejne og ostekvalitet. Madsen Sigurd J.), Nord. mejeritidsskr., 1957, 23, № 2, 17—21 (датск.)

При кормлении коров силосом все сыры содержали *B. coli*, спорообразующие бактерии, *B. putrificus* и бактерии маслянокислого брожения, причем флора молока была одинакова независимо от качества силоса; молоко с такой флорой не пригодно для произ-ва сыра высшего качества. На качество сыра влияет и присутствие молока с замедленным кислотообразованием; так, напр., добавление 1% такого молока к пастеризованному молоку, зараженному культурой молочнокислых бактерий, уменьшило кислотообразование через 5 час. с 18,0° до 12,5° Сокслета — Хенкеля. К. Герцфельд

51932. **Автоматизированная станция для выращивания бактерий на заводах молочной промышленности. Машек, Ведлих** (Automatisovaná propagační stanice v mlékařském prumyslu. Mašek Jaroslav, Vedlich Miloslav), Prûmysl potravin, 1957, 8, № 3, 160—161 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описана автоматизированная станция для разведения культур молочнокислых бактерий. Автоматич. устройство сигнализирует о достижении заданной т-ры при пастеризации молока и о достижении т-ры, при которой надо вводить маточный р-р культуры, что снижает возможность реинфекции и обеспечивает чистоту культуры. Ю. Ромаков

51933. **Новое молочное оборудование. Холл** (Recent developments in dairy equipment. Hall H. S.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, 10, № 2, 87—90 Discuss., 90—92 (англ.)

Доклад и дискуссия на собрании Национального исследовательского молочного ин-та Великобритании о дальнейшем развитии в области мойки молочного оборудования и обработки молока. Отмечено, что система бестарного сбора и охлаждения молока на ферме, широко распространенная в США, слабо развивается в Англии. Применяются фляги из сплава алюминия с присадками магния, кремния и марганца, более легкие, прочные и экономичные, чем фляги из других материалов. На новейших приемно-моечных

агрегатах полностью автоматизированы все операции: съемка крышек, опорожнение, взвешивание с записью веса, взятие проб, мойка и выдача фляг; производительность до 15 фляг в 1 мин. Для удлинения срока хранения молока применяют тепловую обработку в потоке при 135°. Широко внедряется хим. мойка оборудования и молокопровода без разборки. В сыроделии применяются механич. сырные ванны емк. до 11000 *л* с различными типами привода, мешалок и ножей; агрегаты для охлаждения, посолки и наполнения сырной массы в формы; гидравлич. и пневматич. сырные пресса; переносные (вилочными автокарами) металлич. этажерки с механически переворачивающимися полками с сыром весом до 400 *кг*. Непрерывно-поточные линии произ-ва масла не получают распространения. Широко распространены маслоизготовители из нержавеющей стали различных форм: цилиндрич., кубич., двухконусные, в виде цилиндра с конусом («волчок»). Масло вываливается в подставленную тележку или удаляется сжатым воздухом, или перекачивается спец. насосом. М. Бенсон

51934. Пути интенсификации технологических процессов в мясной и птицеперерабатывающей промышленности (итоги межвузовской научно-технической конференции). Лепилкин А., Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 30—32

51935. Выход продукции на Бухарестской бойне при убое свиней разных пород и разного веса. Раду, Грижинку, Шербан (Randamentul la tăiere al porcilor de diferite rase şi greutăţi în Abatorul Bucureşti. Radu A., Grijincu S., Şerban S.), Probl. zootehn. şi veterin., 1958, № 2, 35—36 (рум.)

51936. Санитарно-гигиеническое состояние мясопродуктов. Неделя (Salubritatea produselor în sectorul cărnii. Nedelea Constantin), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 3, 10—13 (рум.)

Приведен комплекс санитарно-гигиенич. мероприятий, касающихся территорий и помещений боен, содержания скота, предназначенного для убоя, правил убоя и разделки туш, предотвращающих инфицирование мяса. А. Марин

51937. Новый цех обработки субпродуктов и кишок на бойне в Дюссельдорфе. Хюльсман, Клатт (Neubau einer Kuttelei am Schlachthof Düsseldorf. Hülsmann, Klatt Erich), Fleischwirtschaft, 1957, 9, № 4, 179—181 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Подробное описание устройства и расположения отдельных помещений, а также оборудования. Приведены генеральный план расположения цеха на территории бойни и фотоснимки помещений и оборудования. А. М.

51938. Быстрое охлаждение мяса. Рейтсма (Het snelkoelen van vlees. Reitsma K.), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1958, 51, № 1, 3—8 (гол.)

Обзорная статья. А. П.

51939. Консервирование мяса холодом, в частности быстрым охлаждением. Фрювальд (Die Konservierung von Fleisch durch Kälte unter besonderer Berücksichtigung der Schnellkühlung. Frühwald), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 12, 723—727 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено значение быстрого охлаждения (БО) и замораживания для увеличения сроков хранения мяса. При т-ре от 0° до —1°, скорости движения воздуха 0,5—0,6 *м/сек* и относительной влажности 90—95% т-ра в толще мышц достигает 4° (признак окончания БО) у туш крупного рогатого скота через 20 час. с начала охлаждения, у туш мелкого рогатого скота и свиней — через 15—18 час. В Дании свиные туши охлаждают при т-ре —7°, —8 в течение 8 час. до достижения в толще мышц т-ры 15°, затем их перемещают в камеру хранения с т-рой 1°. При БО и дальнейшем хранении весовые потери мяса уменьшаются в ∼2 раза в сравнении с мясом, охлажденным обычным способом. Изложена сущность биохим. и ферментативных процессов в мышечной ткани при быстром охлаждении без предварительного остывания. И. Шахунянц

51940. Мороженое мясо. Оцел (Carnea congelată. Oţel I.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 2, 16—17 (рум.)

Описаны процессы, происходящие в мясе при его замораживании, которое обеспечивает сохранение качеств свежего мяса, приостанавливает разлагающее действие микроорганизмов и уничтожает трихинеллы. А. Марин

51941. Обратимость процесса при размораживании мяса. Шаган О., Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 46—47

Изучены биохим. изменения, происходящие в мясе при его замораживании на различных стадиях созревания, для создания условий максим. обратимости при размораживании. При замораживании мяса в парном состоянии и его хранении при —18, —20° биохим. процессы протекают очень медленно и к концу хранения (1 год) такое мясо не является созревшим и требует дополнительной обработки после размораживания. В размороженном мясе (после 6-месячного хранения) при хранении при 0° наблюдаются изменения, аналогичные изменениям при созревании мяса в охлажд. состоянии: расслабление мышечной ткани наступает на вторые сутки хранения, к концу 7-х суток оно приобретает консистенцию созревшего мяса. Для достижения наибольшей обратимости размораживания рекомендуется созревание мяса проводить до его замораживания, ускоряя его повышением т-ры окружающей среды при одновременном применении УФ-облучения и применении различных ферментативных систем. А. Прогорович

51942. Влияние сухих и влажных методов тепловой обработки на сохранение витаминов в говяжьем мясе разной упитанности. Кавер, Смит (Effect of moist and dry heat cooking on vitamin retention in meat from beef animals of different levels of fleshing. Cover Sylvia, Smith W. H., Jr), Food Res., 1956, 21, № 2, 209—216 (англ.)

Исследовали потери тиамина (I) и ниацина (II) при тепловой обработке толстых и тонких кусков говяжьего мяса тушением, жарением на голом огне, запеканием в духовом шкафу, жарением в жире. При жарении на голом огне I и II сохранялись в мясе лучше, чем при жарении в жире, но вместе с бульоном мясо, жаренное в жире, содержало I столько же, а II больше, чем жаренное на огне. В запеченном мясе сохранилось меньше I и больше II, чем в тушеном, но в последнем вместе с бульоном I и II было больше. По некоторым данным I и II на поверхности мяса при жарении в жире не сохраняются. На сохранение витаминов при тепловой обработке мяса влияют испарение влаги с поверхности, омывание поверхности конденсирующимся паром, т-ра в толще продукта. Влияние характера откорма на содержание или сохранение в мясе I и II не установлено. Г. Любовский

51943. Метод исследования свиного мяса на трихинеллёз с применением окраски срезов мышц. Ямщиков П. М., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-та гельминтол., 1957, № 1, 27—28

Разработан способ выявления обызвествленных форм трихинелл и отличия их от различных известковых образований в свинине, основанный на том, что при воздействии конц. р-ра H_2SO_4 конкременты финнозного происхождения полностью растворяются,

а обызвествленные трихинеллы и их капсулы не разрушаются. А. Прогорович

51944. **Фосфатазная проба для мяса и мясных продуктов. Венцковская, Мониковский** (Próba fosfatazowa dla mięsa i przetworów mięsnych. Więckowska Elżbieta, Monikowski Kazimierz), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, 7, № 1, 79—88 (польск.; рез. русск., англ.)

Выяснена возможность применения р-ции на щел. фосфатазу (I) в качестве показателя достаточности термич. обработки мяса и мясных вареных продуктов. Установлено, что в мясных продуктах, нагреваемых до ≥70°, I не обнаруживается (положительная р-ция на I может быть вызвана микробами). Для инактивирования I в мясе при 62—63° достаточно 15—30 мин., при 63—65° ~ 10 мин., при 67° 5—10 мин.; при 70° разрушение I происходит мгновенно. А. Вавилова

51945. **Полярографическое определение степени испорченности мяса. Штефан** (Polarografické zjišťování stupně zkaženosti masa. Štefan Vaclav), Průmysl potravin, 1956, 7, № 6, 288 (чешск.)

Пробу измельченного мяса (0,5—1 *г*), смешанную с 2—3 *г* промытого и прокаленного песка, помещают в колбочку, которую соединяют с пробиркой с 3—4 *мл* реактива Несслера и выдерживают на водяной бане при 40—50° в течение 0,5—1 часа. При создании в системе вакуума амины и NH_3, выделяющиеся из мяса при нагревании, поступают в пробирку с реактивом Несслера и осаждаются. Осадок переносят в тигель Гуча с асбестом и несколько раз промывают водой или 0,1 н. NaOH, растворяют в 25 *мл* 25%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ и после фильтрования полярографируют с учетом длины волны чистого р-рителя, пользуясь калибровочной стандартной кривой. Б. Адамец

51946. **Применение антибиотиков для увеличения срока хранения птицы. Реншалл, Мак-Махан** (How newly ok'd antibiotic boosts poultry shelf-life. Wrenshall C. L., McMahan J. R.), Food Engng, 1956, 28, № 12, 53—56 (англ.)

Препарат биостат-ПА (Biostat-PA), представляющий смесь 20% окситетрациклина (I) и лимонной к-ты, удлиняет срок хранения скоропортящихся пищевых продуктов. Добавление 17 *г* биостата-ПА в чан с ледяной водой емк. 340 *л* для охлаждения обработанной птицы в течение 1—2 час. до 1° увеличивает срок хранения на 1—2 дня (50—100%). Птичьи потроха обрабатывают отдельно в течение 15 мин. в р-ре, содержащем 10 *мг/л* биостата-ПА. Приведены технология обработки птицы биостатом-ПА и экономич. эффект его применения. Остаточное содержание I в обработанной сырой птице 7 *мг/кг*. I неустойчив к воздействию т-ры и разрушается при варке. Мясные туши, обработанные I, созревали при 13—16° в течение 24—28 час. вместо обычных 7—10 дней при 1°. Для увеличения срока хранения мяса применяли прижизненные инъекции р-ра I скоту перед убоем и обработку поверхности туш после снятия шкуры опрыскиванием. Прибавление I к сырым свиным колбасам в кол-ве 3—5 *мг/кг* увеличивает срок хранения на 50—100% и способствует сохранению яркого цвета. Хранение рыбы со льдом, содержащим I 5 *мг/кг*, удлиняет срок хранения на 80—150%. Овощи продолжительнее сохраняют свежесть при обработке (погружением) в течение 15 сек. р-ром, содержащим 25 *мг/л* I. Добавление к сырому молоку I в кол-ве 1 *мг/л* предохраняет его от скисания на 1 день при 37°. В. Крылова

51947. **Влияние потрошения на сохранность кур при холодильном хранении. Джинанни, Таппи** (L'influenza dell'eviscerazione nei polli destinati alla refrigerazione. Ginanni C., Tappi V.), Freddo, 1957, 11, № 3, 27—30 (итал.)

Установлена значительно меньшая обсемененность непотрошеных кур, чем потрошеных. Кислотность жира первых 0,33—0,73%, вторых 0,29—1,57%. А. Марин

51948. **Применение воздушной варки в производстве мясных и колбасных изделий. Цобель, Вейбельцаль** (Anwendung des Luftkochens in der Fleisch- und Wurstwarenproduktion. Zobel M., Weibelzahl H.), Fleischermeister, 1956, 10, № 5, 16—17 (нем.)

Испытания шкафа для воздушной варки (ШВВ) мясных изделий показали, что в результате автоматически регулируемой т-ры, усиленной циркуляции воздуха и стабильности относительной влажности воздуха значительно снижаются весовые потери продукта при варке, улучшается внешний вид и возрастает физиологич. ценность его. При сравнительной варке одинаковых кусков тощего свиного мяса в котле и в ШВВ потери в весе составляли соответственно (в %) 36,0 и 11,3; белка 33,3 и 15,1; K 38,6 и 20,5; Ca 29,5 и 5,7; общей золы — 21,1 и 1,7. При варке в ШВВ экстрактивные в-ва остаются в мясе, это придает ему полноценный вкус, сочность; незначительное кол-во бульона, стекаемое на дно шкафа, используется при приготовлении колбас. Емкость ШВВ 80—100 *кг*, т-ра варки 78—80°, продолжительность варки мяса 120—150 мин., колбасы 50—90 мин. А. Орлов

51949. **Производство колбасных изделий с добавлением молочных и растительных белков. Исии, Сайто, Нисио, Яно, Икэда** (Ishii Toru, Saito Fujio, Nishio Shigemitsu, Jano Yukio, Ikeda Toshio), Носан како гидзуцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 5, 174—178 (японск.)

51950. **Бактериологические изменения в процессе созревания сырокопченой колбасы. Коретти** (Veränderung des Keimgehaltes während der Reifung von Rohwurst. Coretti K.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 4, 197—199 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведено бактериологич. и хим. исследование фарша сырокопченой колбасы непосредственно перед шприцеванием в оболочку, после двухдневного копчения при 20°, после 2-, 4-, 6-, и 10-недельного созревания в сушильной камере при 12—15°. Одна партия созревала при 18°, другая при 24—26°. Установлено, что независимо от т-ры копчения и созревания при внесении колбасы в сушильную камеру происходит сильное размножение микрофлоры, достигающее максимума после 2-недельной сушки (~30,2 млн. в 1 *г*). В результате дальнейшего обезвоживания и увеличения конц-ии поваренной соли, незначительного понижения pH при последующей сушке наблюдается подавление жизнедеятельности микроорганизмов (после 10 недель 93,8—67,8 млн. в 1 *г*). Изучены качеств. изменения микрофлоры колбасы при созревании. И. Шахунянц

51951. **О жировых эмульсиях. Грютнер** (Grundsätzliches über Fettemulsionen. Grüttner F.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 11, 672—673 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Дано элементарное понятие о жировых эмульсиях, роли эмульгаторов и усвояемости организмом жиров в различном состоянии. Целесообразно эмульгирование говяжьего жира для его полноценного использования в качестве компонента колбасных изделий. Рекомендуют применение белковых препаратов как эмульгаторов. Необходим пересмотр законоположений, необоснованно запрещающих использование их в произ-ве колбас. Н. Гарденин

51952. **Роль оболочки колбасных изделий в распространении салмонелл. Лёринц, Кнеффел** (Kolbaszkészítmények burkolatának szerepe a szalmonel-

lozisok terjeszteşében. Lőrincz Ferenc, Kneffel Pal), Élelm. ipar, 1957, 11, № 1, 31—32, 3 str. (венг.)

Изучена стойкость заражения кишок различной обработки салмонеллами. В сушеных кишках салмонеллы найдены через 3 месяца, в соленых после 3 месяцев отсутствовали; кишки, подвергнутые хим. обработке, стерильны. Г. Юдкович

51953. Качество и желеобразование в консервах из ветчины. Грау (Qualität und Geleeabsatz von Dosenschinken. Grau R.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 4, 180—181 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены основные факторы, влияющие на качество консервов из ветчины. Важное значение имеет колл. состояние сырья; окорока мягкой консистенции с большим содержанием влаги в мускулах не должны идти на произ-во консервов; темные, глубоко лежащие мускулы дают больший выход мясного сока и содержат больше соли; мускулы с большим разветвлением кровеносных сосудов также способны впитать больше соли. Кол-во мясного сока после пастеризации зависит от процессов денатурации и коагуляции белков. Условия содержания окороков перед посолом влияют на равномерность распределения соли: окорока более длительной выдержки (72 часа) при 4° содержат соли 1,8% во внешних слоях и 2,2% во внутренних, после 24 час. выдержки соответственно 1,7 и 3,2%; при посоле мяса во время посмертного окочения содержание соли в нем повышенное. При укладке окороков в рассол рекомендуется окорока подпрессовывать для равномерного посола и более плотной окраски мускульной ткани. Оптимальная т-ра созревания окороков после посола 6°, продолжительность 7 суток; высота укладки штабелей до 1 *м*. После пастеризации окорока следует выдержать при т-ре ~25° в течение 12—18 час. Содержание влаги и образование желе зависят от содержания свободной влаги в окороке. В летние месяцы кол-во желе в консервах выше, чем в зимние. А. Маннербергер

51954. Исследование гигиенического состояния мясоконсервных и рыбоконсервных предприятий и биологическая методика его объективной оценки. Панайотова, Байльозов, Кебеджиев (Изследвания върху хигиенното състояние на месоконсервните и рибоконсервните предприятия и микробиологичната методика за неговата обективна преценка. Панайотова М., Байльозов Д., Кебеджиев I.), Лека промишленост, 1956, 5, № 12, 25—31 (болг.)

С целью установления норм санитарно-гигиенич. состояния предприятий консервной пром-сти проведен микробиологич. контроль продукции и помещений ряда предприятий БНР. Рекомендуют считать санитарно-гигиенич. состояние предприятий хорошим при содержании в 1 *г* мясных консервов спор ⩽300, микроорганизмов 6 000 000 и бактерий коли ⩽600; в 1 *г* мясных паштетов соответственно 100, 2 000 000 и 100; в 1 *г* студня 30, 6 000 000 и 6000; в 1 *г* мясо-растительных консервов 200, 10 000 000 и 15 000. Основные источники обсеменения: сырье (мясо), оборудование, вспомогательные материалы и различные операции технологич. процесса. Для применения норм, принятых в СССР, рекомендуют дополнить их данными об общем числе микроорганизмов. А. Марин

51955. Предупреждение коррозии жестяной тары с мясными консервами. Грюнберг (Protecţia cutiilor de conserve de carne împotriva marmorării. Grünberg Marc), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 10, 10—12 (рум.)

Обзор методов покрытия внутренних луженых стенок жестяных консервных банок пленками, защищающими их от действия H_2S. А. Марин

51956. Улучшенный метод дезинфекции яиц. Струков С., Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 25—27

Опыты, проведеные по замене длительного процесса обсыхания (1 час) скорлупы дезинфицированных яиц кратковременным их обсыханием (10 мин.) и стеканием (10 мин.) с них дезинфицирующего р-ра, показали, что в яичном порошке, выработанном из 100 тыс. штук яиц, обработанных р-ром хлорной извести (I) с содержанием 1—1,2%-ного активного хлора, последний отсутствовал. Попадание в меланж отдельных капель I не оказывает отрицательного влияния на продукт, так как при сушке меланжа в виде дисперсного тумана в потоке горячего воздуха (150—160°) хлор, содержащийся в каплях р-ра, увлекается воздухом. Титр кишечной палочки меланжа из таких яиц 0,1—0,001, яичного порошка 1,0—0,1. Протей и патогенная микрофлора не обнаружены. Сконструирован и введен в произ-во цепной конвейер для подачи яиц из сортировочного цеха через дезованну в меланжевый цех. Приведена схема конвейера. А. Прогорович

51957. Исследования по технологии рыбопродуктов. Бреннер (Investigaciones sobre la tecnologia de productos pesqueros; «The Torry Research Station». Brenner Rodolfó R.), Cienc. e invest., 1956, 12, № 10, 442—447 (исп.)

Сообщение о результатах работ Британской «The Torry Research Station», занимающейся исследованием рыбных продуктов. При —29° рыба хорошо сохраняется в течение 4 месяцев. Тщательное регулирование т-ры и влажности при солении улучшает качество продуктов. При обычном копчении на рыбе задерживается лишь очень малое кол-во частиц дыма; при пропускании через рыбу электрич. заряда, эффективность дыма значительно увеличивается, вследствие взаимного притяжения между рыбой и дымом. Исследуется вакуум-камера для сушки рыбы при низкой т-ре. В вакууме сокращается сопротивление воздуха испарению воды из рыбы. Усовершенствуются способы произ-ва рыбной муки и рыбьего жира. Изучен состав свободных и связанных липидов мяса (в основном лецитин). Г. Логинова

51958. Особенности химического состава азовской хамсы в период весенней и зимовальной миграции. Шульман Г. Е., Рыбн. х-во, 1957, № 8, 68—70

Обосновывается зависимость степени подготовленности хамсы в зимовальной миграции от величины ее жировых запасов. В. Д.

51959. Консервирование свежей рыбы ауреомицином. Албертсон (Aureomycin as an ice additive for fresh fish. Albertson B.), Industr. Refrig. 1956, 131, № 3, 19—20, 52 (англ.)

Целесообразно добавление ауреомицина (I) ко льду при хранении свежей рыбы. Лед, содержащий 2 γ/*г* I, сохраняет рыбу на 3—5 дней дольше, чем лед без I. Доза 0,025 γ I на 1 *г* рыбы безвредна. В дистилл. воде при 100° разрушается 50% I за 0,5 мин., в буферных р-рах при pH 6,0 и в рыбном экстракте за ~2 мин. При кулинарной обработке рыбы остается 0,25—0,5 γ I на 1 *г* мяса рыбы, что недопустимо с точки зрения пищевого законодательства. Если опыты по установлению режима кулинарной обработки рыбы не дадут снижения остаточного кол-ва I, от консервирования рыбы I следует отказаться. В. Гурни

51960. Тепловые процессы при замораживании рыбы в потоке воздуха. Хачатуров А., Холодильная техника, 1957, № 3, 66—71

Исследован физ. механизм процесса замораживания рыбы. Установлено влияние условий принудительного движения воздуха на интенсивность теплообмена, влияние последнего на среднюю и конечную т-ру рыбы в толстом сечении, а также влияние этих

двух факторов на продолжительность замораживания. Исследования и анализ температурных кривых показывают, что при быстром замораживании отвод тепла от рыбы происходит почти равномерно. Предложен метод определения тепловых нагрузок охлаждающих батарей скороморозильного аппарата для термич. обработки рыбы. В. Долговский

51961. **Ускоренный метод определения влаги в рыбных продуктах. Левиева,** Сорэн кэйдзай. Кэйкогё рапото, Рапорт легкой пром-сти, 1956, № 14-15, 25—27 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 53112.

51962. **Замораживание, упаковка и холодильное хранение рыбы. Никкиля, Линко** (Freezing, packaging and frozen storage of fish. Nikkilä Olavi E., Linko Reino R.), Food Res., 1956, 21, № 1, 42—46 (англ.)

Балтийскую сельдь (*Clupea harengus membranus*) или ее филе, упакованные в вощеный картон, замораживали при —35° в металлич. контактном фризере или во фризере с циркуляцией воздуха. Мороженую рыбу хранили до 10—14 месяцев при —20°. Ежемесячно часть проб дефростировали в течение 7 час. в пакетах из плиофильма при $\sim 20°$. Качество рыбы оценивалось по степени денатурации миозина (см. РЖХимБх, 1955, 7364; РЖХим, 1957, 21491). Цельная глазированная льдом рыба, хранившаяся в камере без воздушной циркуляции, хорошо сохранялась без изменения содержания растворимого миозина (РМ) — 68% от общего содержания белков — в течение 8 месяцев, а в рыбе, хранившейся в камере с циркуляцией воздуха, падение содержания РМ началось через 5 месяцев хранения. Через 10 месяцев хранения содержание РМ в первом случае снизилось до 45%, а во втором — до 40%. В неглазированной рыбе, хранившейся в обеих камерах, падение содержания РМ началось через 4 месяца, а через 10 месяцев содержание его снизилось до 36% при хранении без циркуляции воздуха и до 27% при хранении с циркуляцией воздуха. Таким образом, циркуляция воздуха при —20° вредно влияет на качество рыбы. Снижение содержания РМ в цельной рыбе, замороженной в контактном фризере, начинается через 6,5 месяца и через 10 месяцев хранения с 68% падает до 54%. В филе и цельной рыбе, замороженных во фризере с циркуляцией воздуха, падение кол-ва РМ начинается через 4 месяца, а через 10 месяцев снижается соответственно до 45 и 42%. Герметичная обертка и глазирование льдом защищают рыбу от воздействий атмосферы. Воздушное пространство внутри упаковки должно быть минимальным. Необходимо замораживать только свежую рыбу, прошедшую через стадию посмертного окоченения. А. Орлов

51963. **Регулирование окислительно-восстановительного потенциала и рН в соленых рыбных продуктах. Биглер** (Steuerung des Redox-Potential und des pH-Wertes bei Salzfisch-Erzeugnissen. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1957, 29, № 2, 30—31 (нем.)

Образование специфич. вкуса соленых рыбных продуктов при их созревании обусловлено жизнедеятельностью бактерий и действием ферментов, в результате чего гликоген распадается с образованием глюкозы, а затем молочной к-ты и других органич. к-т. Конечная стадия этого процесса зависит от величины рН и окислительно-восстановительного потенциала. Изложен метод колориметрич. определения гликогена (по Кахану), основанный на экстракции гликогена из мяса трихлоруксусной к-той и последующем нагревании экстракта с конц. H_2SO_4. Образующиеся производные фурфурола дают красное окрашивание при обработке их антроном. Определение молочной к-ты по колориметрич. методу Баркера, Зумменсона и Клайнерта производится путем ее окисления H_2SO_4 до ацетальдегида. Последний при р-ции с *п*-оксидифенилом дает пурпурно-красное окрашивание. А. Юдицкая

51964. **Достижения в области консервирования устриц. Уотс** (Progress in preservation studies on Southern oysters. Watts Betty M.), Fish. Gaz. (U. S. A.), 1956, 73, № 7, 42, 60—61 (англ.)

При хранении устриц в герметичных металлич. банках при 5° медленно и постепенно уменьшается их рН, запах делается затхлым, а затем кислым, они размягчаются, темнеют, в соке появляются пузырьки газа. При 24° эти изменения происходят гораздо быстрее. При хранении вареных устриц, если варка осуществляется до полной инактивации каталазы, в металлич. и стеклянных банках при 5° запах появляется на 4—6-й день, вслед затем наступает порча при небольшом повышении рН. При хранении в тех же условиях устриц, когда варка осуществляется до частичной инактивации каталазы, незадолго до наступления порчи появляется кислый запах без заметного снижения рН. Замороженные панированные устрицы (как сырые, так и обжаренные) отмокают в процессе приготовления и при оттаивании. В замороженных тушеных устрицах обнаружены 2 дефекта; сморщивание при разогревании и окислительные изменения, ухудшающие их вкус. В. Гурни

51965. **Производство рыбных консервов на заводе «Славянка». Андронев** (Производството на ДИП. «Славянка». Андронев Я.), Рибно стопанство, 1957, № 2, 24—26 (болг.)

Приведены рецептуры и кратко описаны способы произ-ва различных консервов из скумбрии, пеламиды, хамсы, камбалы, карпа и др. Кол-во рыбы в банках 70—75%, заливки 25—30%. Рыбу солят в рассоле 22—24° Бé (20—30 мин.). Все сорта консервов подвергают пастеризации и стерилизации (в зависимости от вида рыбы и величины банок: 114—160°, 30—75 мин.), за исключением консервов из соленой маринованной рыбы, заливка которых приготовлена на винном уксусе (соли 10%, кислотность 2%, срок хранения при $\sim 20°$ до 3 месяцев, свыше 3 месяцев хранить при 2—3°). А. Марин

51966. **Микробиологический контроль на рыбоконсервных заводах. Рогачева А. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 5, 40—41

Изложен порядок бактериологич. анализа содержимого консервов перед стерилизацией. Приведены рекомендации по снижению обсемененности продуктов в процессе произ-ва. А. П.

51967. **Факторы, влияющие на изменение окраски консервированных креветок. Ландграф** (Factors influencing the sporadic development of discoloration in canned wet pack shrimp. Landgraf R. G., Jr) Food Technol., 1956, 10, № 12, 607—610 (англ.)

Исследованы факторы, влияющие на образование серой окраски консервированных креветок в 2%-ном рассоле при различных условиях хранения. Установлено, что увеличение времени хранения креветок во льду перед консервированием вызывает повышение рН консервированного продукта и возможность его порчи, а также более интенсивное изменение окраски материала консервных банок и окраску самого продукта в серый цвет. С увеличением размеров креветок уменьшается посерение консервированного продукта, способ разделки (машинный или ручной) не оказывает большого влияния на изменение цвета консервированных креветок. Снижение рН готового продукта до 6,0—6,4 добавлением лимонной к-ты заметно улучшает внешний вид, запах, консистенцию консервиро-

ванного продукта и снижает возможность появления серой окраски. С. Елманов

51968. **Новая машина для срезания плавников и хвоста рыбы. Неделеску** (O nouă maşină de tăiat aripioare şi cozi de peşte. Nedelescu N.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 2, 22—23 (рум.)

Описана машина для срезания плавников и хвоста производительностью 10—30 *кг* рыбы в 1 мин. А. Марин

51969. **Возможности применения полихлорвинила в рыбной промышленности. Висневский** (Możliwości zastosowania polichlorku winylu w przemyśle rybnym. Wiśniewski Roland), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 2, 65—67 (польск.)

Обсуждается применение полихлорвинила в рыбной пром-сти в качестве материала для производственного инвентаря, транспортных средств, тары, изоляции, изготовления спецодежды и др. З. Ф.

51970. **Дезодорационная способность чайного листа. Хасэгава, Курамоти,** Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 5, 186—188 (японск.)

51971. **Свободные органические радикалы обжаренного кофе. О'Мира, Труби, Шоу** (Free radicals in roasted coffee. O'Meara John P., Truby F. K., Shaw Thomas M.), Food Res., 1957, 22, № 1, 96—101 (англ.)

При помощи электронного парамагнитного резонансного поглощения установлено присутствие свободных органич. радикалов в обжаренном кофе (в зёрнах и молотом). Исследованы 8 образцов кофе, обжаренного в лабор. установках при 93—260° и из розничной продажи (вакуум-упаковка). Кол-во обнаруженных свободных радикалов весьма незначительно. Оно увеличивается с повышением т-ры и длительности обжарки. Свободные радикалы не извлекаются водой при заварке кофе, их кол-во полностью сохраняется в остатке после обработки навески кипящей водой. Метод пригоден для контроля качества кофе. В. Гурни

51972. **Исследование условий заготовки кофе и бобов какао в Дуале (Камерун). Сауда** (Étude sur le stockage des cafés et cacaos à Douala. Sauda, Mlle), Café, cacao, thé, 1957, 1, № 1, 10—17 (франц.)

Термодинамическими исследованиями показано, что влажность кофе и бобов какао является функцией их биохимич. структуры, т-ры и относительной влажности воздуха. Опираясь на эту закономерность, в результате большого кол-ва экспериментов, научно обоснованы следующие условия заготовки и хранения этих продуктов. Следует закладывать на хранение бобы какао с влажностью $\leqslant 8\%$, зерна кофе $\leqslant 13\%$, во избежание развития на них плесени; отверстия для проветривания складов должны быть обращены на юг и юго-запад, их необходимо открывать между 12 и 17 час., когда воздух наиболее сух и нагрет, и закрывать герметически после 18 час., когда ветер несет массы влажного воздуха; склады надо размещать в городе, но не на морском берегу; бобы и кофе с повышенной влажностью перед закладкой на хранение необходимо подсушивать нагретым воздухом, ИК-лучами или любым другим способом. В. Гурни

51973. **Отходы табачных листьев и их использование. Фрашери, Бимбаши** (Mbeturinat e gjethes së duhanit dhe problemi i shfrytëzimit të tyre. Frashëri Muharem, Bimbashi Hilmi), Bul. shkenc. natur., 1956, № 3, 120—135 (алб.)

51974. **Определение содержания эфирных масел и влаги в различных видах пряностей. Заградничек** (Stanovení silic a vlhkosti v rozličných druzích koření. Zahradníček Josef), Průmysl potravin, 1956, 7, № 7, 315-320 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описана методика и результаты определения эфирных масел и влаги в имбире, тмине, анисе, черном перце, корице, майоране, гвоздике и др. Э. Тукачинская

51975. **Влияние температуры сушки на содержание капсаицина и аскорбиновой кислоты в плодах красного перца** (*Capsicum annuum*). **Борковский, Гертиг, Ольшак** (Wpływ temperatury suszenia na zawartość kapsaicyny i kwasu l-askorbinowego w owocach piprzowca (*Capsicum annuum* L.), Borkowski Bogusław, Gertig Henryk, Olczak Marian), Acta polon pharmac., 1957, 15, № 4, 289—292 (польск.)

Перед определением капсаицина и аскорбиновой к-ты плоды красного перца сушили в различных условиях: в сушилке при 80, 70, 60, 50, 40 и 30°, в естественных условиях — на солнце, в затемненном и слабо освещенном помещениях. Установлено, что плоды следует сушить без доступа света. Максим. кол-во капсаицина обнаружено в плодах, высушенных в естественных условиях при слабом освещении: аскорбиновой к-ты — в плодах, высушенных в сушилке при 30°. З. Фабинский

51976. **Сохранение остроты молотого хрена. Мори** (Mori Hideo), Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1956, 9, № 2, 41—42 (японск.)

51977. **Применение приправы кэрри и куркумы. Шваб** (Zur Verwendung von Curry und Curcuma. Schwab E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1958, 54, № 1, 14 (нем.)

Куркума в составе порошка кэрри постепенно внедряется в кулинарию ФРГ. Порошком приправляют супы, соусы, мясные и рыбные блюда, и, как пряность, куркума вполне оправдывает свое назначение. Одновременно с этим куркума сообщает желтую окраску или придает дополнительный желтый оттенок изделию (красящее начало куркумин), однако для кулинарного дела не представляется возможным рассматривать куркуму как самостоятельное красящее в-во. В. Гурни

51978. **Применение куркумы. Вильгельм** (Curcuma, Gewürz oder Farbstoff? Wilhelm Curt), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1958, 54, № 1, 12—13 (нем.)

Куркума как пряность в ФРГ не применяется. В Англии изредка применяют сухую приправу из корня куркумы, чеснока и других пряностей для приготовления блюд азиатской кухни. В горчицу добавляют спиртовый экстракт куркумы, т. е. краситель куркумин, придающий горчице светло-желтый оттенок. В. Гурни

51979. **Куркума как пряная составная часть столовой горчицы. Хенгстенберг** (Curcuma als würzender Bestandteil von Speisesenf. Hengstenberg Kurt), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1958, 54, № 1, 14—16 (нем.)

Корень куркумы имеет острый запах и жгучий вкус и сам по себе не применяется как пряность, однако используется в качестве пряной составной части некоторых пищевых продуктов: супов, горьких ликеров, индийской приправы кэрри и столовой горчицы. Куркуму, содержащую желтое красящее в-во куркумин, применяют для окраски некоторых пищевых продуктов (масла, сыра). При этом краситель изолируют из корня, чтобы отделить его от сильно пахнущей и обладающей горьким вкусом пряной составной части. Куркумин не используют специально для подкраски горчицы, однако при введении куркумы, как пряной составной части, куркумин сообщает горчице дополнительную окраску. В. Гурни

51980. **Усовершенствование технологии производства соевого соуса. Умэда,** Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 4, A48—A52 (японск.)

51981. **Опыты по использованию *Aspergillus terricola* при производстве соевого соуса. Фэн Лань-чжуань**, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 20, 635—636 (кит.)

51982. **О количестве железа, переходящего в продукт при пастеризации сои в различной аппаратуре.** Танака Сукэхико, **Кондо Сабуро**, Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 1, 14—15 (японск.)

51983. **Оценка качества и химический состав соевого соуса. Онага, Лу, Леонард** (Quality evaluation and chemical composition of soy sauce. Onaga D. M., Luh B. S., Leonard S. J.), Food Res., 1957, 22, № 1, 83—88 (англ.)

Исследовано 7 образцов соевого соуса (из розничной торговой сети Калифорнии), консервированного Na-бензоатом (1%). Различия в органолептич. свойствах образцов соуса объясняют разницей их хим. состава. Вкусовые качества соуса определяются главным образом содержанием в нем NaCl (оптимальное содержание NaCl 18,7—20,4 *г*/100 *мл*), титруемых к-т и амидного N. Методом двухмерной хроматографии на бумаге обнаружены аланин, лейцин, глутаминовая и аспарагиновая к-ты (в преобладающем кол-ве), а также аргинин, глицин, лизин, метионин, фенилаланин, пролин, серин, треонин и валин. Описан экспресс-метод извлечения из соуса NaCl при помощи ионообменника для последующего хроматографирования навески.

В. Гурни

51984. **Органические вкусовые кислоты и полифосфаты. Гау** (Organische Genußsäuren und polymere Phosphate. Gau Lieselotte), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 1, 23—25 (нем.)

Описаны промышленные способы получения и применения в пищевой пром-сти органич. к-т: уксусной, молочной, яблочной, виннокаменной и лимонной, а также полифосфатов. Уксусную к-ту используют в кулинарии, для консервирования плодов и овощей, при приготовлении рыбных маринадов, добавляют в тесто для предупреждения появления тягучести хлеба; молочную к-ту, обычно в смеси с лимонной и виннокаменной, применяют в кондитерском произ-ве, при изготовлении лимонадов, шипучих напитков и хим. разрыхлителей; яблочную к-ту, вместе с виннокаменной и лимонной, используют при произ-ве лимонадов, желе и других продуктов переработки плодов, а также для консервирования мяса и рыбы (США). Виннокаменную к-ту употребляют при произ-ве конфетных изделий и шоколада, хим. разрыхлителей, сухих лимонадов, мармелада и желейных плодовых продуктов. В последние годы все бо́льшее распространение приобретают полифосфаты. Динатрийортофосфат ($\leqslant$ 0,05%) предупреждает свертывание сгущенного молока; полифосфаты широко применяют в мясной пром-сти; тетранатрийпирофосфат вводят в состав сухой смеси для пудингов в качестве средства для набухания и коагуляции белков; Ca-пирофосфат стабилизирует структуру желе; при изготовлении мороженого полифосфаты предупреждают образование гелей Na-альгинатов; при хранении жиров они замедляют окисление.

В. Гурни

51985. **III симпозиум на тему «Посторонние вещества в пищевых продуктах». Франсуа** (Les enseignements du troisième Symposium sur les «matières étrangères dans les aliments». François M.-Th.), Oléagineux, 1957, 12, № 10, 599—605 (франц.)

Симпозиум (сентябрь 1957 г., Комо, Италия) был посвящен рассмотрению комплекса вопросов, связанных с увеличением растительных и животных ресурсов, и улучшением состава и физиологич. свойств пищевых продуктов растительного и животного происхождения. Обсуждены вопросы применения искусств. удобрений, фунгицидов и инсектицидов при культивировании растений, а также витаминов, антибиотиков, препаратов ферментов и гормонов при вскармливании животных. См. РЖХим, 1957, 39838.

В. Гурни

51986. **Сравнение методов определения активности различных антиокислителей. Фукуба, Коикэ, Инагаки**, Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1956, 8, № 6, 32—35 (японск.)

51987. **Спектральный анализ бутилоксианизола, применяемого в качестве антиоксиданта при производстве пищевых продуктов. Уэтсел, Крелл, Джонсон** (Infrared analysis of commercial butylated hydroxyanisole. Whetsel Kermit, Krell Max, Johnson F. E.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 602—604 (англ.)

Бутилоксианизол представляет собой смесь 2- и 3-*трет*-бутил-4-оксианизолов, из которых последний более эффективен в качестве антиоксиданта. Разработан метод определения содержания изомеров в их смеси, основанный на исследовании их ИК-спектров.

Г. Н.

51988. **Химические консерванты для пищевых продуктов животного происхождения. Катрейн** (Conservanţi chimici pentru produsele alimentare de origină animală. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 12, 13—16 (рум.)

Отмечено отсутствие общих международных норм проверки свойств хим. консервантов, приведены некоторые правила по контролю их свойств, применяемые в разных странах и ограничивающие их применение, как-то: проба на острую токсичность, хронич. токсичность, образование злокачественных опухолей (рака), консервирующие свойства, оценка влияния на технологию и стоимость произ-ва. Перечислены некоторые консерванты и указаны их консервирующие свойства

А. Марин

51989. **Применение метода хроматографии на бумаге для анализа и разделения пищевых красителей. Нетту** (Une méthode chromatographique de partage sur papier pour l'analyse de colorants alimentaires. Netto Isidoro), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 580, 166—173 (франц.)

Смесь синтетич. красителей в кол-ве 0,01 *г* растворяют в 10 *мл* дистил. воды, наносят 0,01 *мл* р-ра на прямоугольную полосу бумаги ватман № 1, сушат бумагу 5 мин. при 100°. Хроматографируют в нисходящем токе с р-рителем 1 н. р-ром HCl при 17—23°. Хроматограмму сушат на воздухе и исследуют сначала в белом свете, а затем в свете Вуда. В белом свете хорошо отличимы: понсо 3R, амарант, индиготин и тартразин; в свете Вуда, кроме перечисленных, нафтол желтый S. После дополнительной обработки хроматограммы NH_3 можно отличить зеленый № 1. Для 6 исследованных красителей приведены значения R_f.

В. Гурни

51990. **Сухие стабильные препараты витамина А. Николаев Р. П., Романова А. Ф.**, Вопр. питания, 1957, 16, № 2, 53—56 (рез. англ.)

Препараты витамина А (I), получаемые синтетич. путем, в отличие от I из рыбьего жира не имеют неприятного вкуса и запаха, но отличаются ограниченной устойчивостью. Разработан метод получения сухих, пенообразных и стабильных препаратов I на базе мальц-экстракта (МЭ), обладающих высокими органолептич. свойствами. Жирорастворимый I диспергируют в МЭ с добавлением вкусовых, ароматич. или питательных в-в (минер. соли, водорастворимые витамины, белки и т. д.) или без них. Пастообразную массу сушат под вакуумом при соответствующей т-ре. Метод обеспечивает надежную защиту I от окисления и действия минер. в-в, позволяет изготовлять стабильные тонкодисперсные препараты I без добавления

хим. реагентов и гарантирует устойчивость I при длительном хранении. Метод дает возможность равномерно смешивать новые препараты после измельчения их в порошок с различными пищевыми продуктами (мукой, питательными смесями и пр.), а также позволяет обогащать I молоко и различные напитки. Препараты I хорошо растворяются в них, образуя устойчивые эмульсии. Л. Михельсон

51991. **Попытка классификации душистых веществ, применяемых при производстве пищевых продуктов.** Деов (Essai de classification des matières aromatiques à destination alimentaire. Dehove Raymond), Ann. falsific. et fraudes, 1957, **50**, 282—286 (франц.)

Рассмотрены и систематизированы постановления, регулирующие применение природных и синтетич. душистых в-в при произ-ве молочных продуктов, меда, коньяка и рома. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 26303. Г. Н.

51992. **Тепло- и парообмен в охлажденных упакованных пищевых продуктах.** **Хитон, Кейан, Вудруф** (Heat and vapor movement on refrigerated packaged goods. Heaton E. K., Kayan C. F., Woodroof J. G.), Refrig. Engng, 1957, **65**, № 8, 42—47, 64—69 (англ.)

Исследованы процессы испарения влаги и ее выделения на различных упаковках пищевых продуктов. В качестве прокладок в таре из картона применяли алюминевую фольгу (снаружи и внутри упаковочных коробок) и полиэтиленовую пленку. Изучена роль уд. веса продукта, способа его упаковки и укладки в ящики из картона, условия нагревания или охлаждения, влияние относительной влажности воздуха. Н. Кондуков

51993. **Новое применение алюминиевой фольги.** **Арнольд** (Ein neuer Verwendungszweck für Aluminiumfolie. Arnold H.-D.), Aluminium (BRD), 1957, **33**, № 10, 662—664 (нем.; рез. англ., франц.)

США, Швеция, ФРГ, Италия и Англия выпускают так называемую твердую Al-фольгу толщиной 50—100 μ, которую успешно применяют для изготовления жесткой тары: банок с крышкой для фармацевтич. и косметич. препаратов; открытых форм (круглых и четырехугольных) для выпекания и последующей продажи в них кексов, пирожных, сладких пирогов и тортов; открытых форм (преимущественно в виде коробок) для глубокого замораживания плодоовощных продуктов и рыбы, а также готовых блюд (последние дефростируют до ~20° и подают на стол в тех же формах). В тару из твердой Al-фольги в последнее время упаковывают также конфитюр, искусств. мед, кувертюр, пищевые жиры (напр., гусиный), пудинги, кофе, мороженое. Несмотря на более высокую стоимость такой упаковки по сравнению с белой жестью, она оправдывает себя во многих отношениях: сохраняет продукты, не корродирует, легко окрашивается и воспринимает типографскую краску. В. Гурни

51994. **Применение эпоксидных смол ChS-Epoxy 1200, Eprosinu 1210/30 и 1210/50 в пищевой промышленности.** **Власак** (Použití ChS-Epoxy 1200, Eprosinu 1210/30 a 1210/50 v potravinářském průmyslu. Vlasák), Průmysl potravin, 1958, **9**, № 1, 50—51 (чешск.)

51995 К. **Технология сельскохозяйственных продуктов.** **Шмалько В. С.** М., Сельхозгиз, 1957, 432 стр., илл., 7 р. 75 к.

51996 К. **Хлебное дело в Канаде.** **Брунь П. П.** М., Хлебоиздат, 1957, 88 стр., илл., карты, 2 р. 90 к.

51997 К. **Микробиологическое исследование пищевых продуктов.** **Хампль** (Mikrobiologické zkoumání potravin. Hampl Bohuš, Praha, SNTL, 1956, 103 s., il., 6,52 Kčs) (чешск.)

51998 Д. **Основы хранения яблок в условиях Литовской ССР.** **Банайтис Ю. И.**, Автореф. дис. докт. с.-х. н., Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, М., 1957

51999 Д. **Сравнительная стойкость различных видов сливочного сибирского масла.** **Хоцко Ю. А.** Автореф. дис. канд. техн. н., Омский с.-х. ин-т, Омск, 1958 г.

52000 П. **Усовершенствование методов защиты пищевых продуктов от микробиологической порчи** (Perfectionnements apportés aux procédés pour protéger certains objets ou produits, notamment les aliments, contre les actions microbiennes ou pathogènes.) [Soc. An. d'Exploitation des Papeteries L. Lacroix fils]. Франц. пат. 1128120, 2.01.57

Патентуется способ защиты пищевых продуктов от микробиологич. порчи препаратами, содержащими в-ва, обладающие свойствами фагоцитов. Под действием летучих эфирных масел (бергамотовое, розмариновое, лавандовое, масло тимьяна и другие, содержащие терпены) фагоциты выделяют свое содержимое в окружающую среду. Препараты, состоящие из эфирных масел и фагоцитов, называют фагогенами. Фагоциты, вносимые в препарат, могут быть получены любыми способами, напр. от животных (кроликов или морских свинок), зараженных ослабленными культурами туберкулезных палочек. Для указанной цели наиболее удобно применять китовый жир или жир кашалота, обладающий фагоцитными свойствами. Примерная рецептура препарата (в %): терпинеола 50, масла «niaouli» 10, масла росного ладана 10, розмаринового эфирного масла 10, тимьянового эфирного масла 10, бактерицида 5, жира кашалота 5. Эмульсией из указанного препарата пропитывают ящики или бумагу для упаковки цитрусовых плодов, которые сохраняются длительное время. Т. Сабурова

52001 П. **Способ и устройство для предотвращения заражения охлажденных продуктов спорами плесневых грибов и бактериями, а также для борьбы с ними** (Verfahren und Vorrichtung zur Verhinderung und Bekampfung des Befalls von gekühlten Lebensmitteln durch Schimmelsporen und Bakterien) [Erich Schumann]. Пат. ФРГ 943801, 1.06.56

Продукты стерилизуют, облучая их УФ-лучами (< 315, предпочтительно < 280 *мμ*) и непосредственно вслед за этим обрабатывают ультразвуком (80 000—120 000 *гц*) в холодильных камерах (8—4°), откуда эвакуирован воздух. Холодильные камеры при открывании изолируют от внешней среды завесой из УФ-лучей, чтобы воспрепятствовать проникновению в них с током теплого воздуха спор и бактерий. Генераторы УФ-лучей и ультразвука одновременно используют для сообщения дополнительного кол-ва тепловой энергии холодильным машинам абсорбционного типа. Для сохранения продуктов (особенно плодов) в свежем виде, кроме УФ-лучей и ультразвука, в частности вместо ультразвука, применяют обработку O_3, который получают в лампах, дающих УФ-радиацию. Для закрывания холодильных камер, преимущественно в домашнем обиходе, служат дверцы, оборудованные электромагнитным или магнитным устройством постоянного действия. При легком нажатии на дверцу она закрывается; для ее открывания следует преодолеть небольшое сопротивление электрич. или магнитного полей, пользуясь для этого педалью. В. Гурни

52002 П. **Метод сохранения в свежем виде или консервирования пищевых и лекарственных веществ.**

Кюнхольд (Verfahren zur Frischhaltung oder Konservierung beliebiger Stoffe, wie Lebens- und Arzneimittel od. dgl. Kühnhold Rudolf) [Mindener Molkerei e. G. m. b. H., Minden, W. Schmidt K. G., Friedrich Voss, Hubertus Diers]. Пат. ФРГ 956010. 10.01.57

Патентуется способ сохранения в свежем виде пищевых и лекарственных в-в, основанный на том, что споры некоторых бактерий и грибов, находясь в стерилизованной среде, могут угнетать и уничтожать бактериальную флору, вызывающую порчу. Пищевой или лекарственный продукт нагревают со скоростью 50—100° в сек. до т-ры, на 50—75° превышающую т-ру продукта, а затем снова охлаждают до прежней т-ры. Благодаря этому вегетативные клетки уничтожаются, а активность тормозящих в-в возрастает.

М. Серебряков

52003 П. **Консервирование пищевых продуктов и напитков с помощью 4-алкил-1,3-бутадиен-1-карбоновой кислоты, ее солей или эфиров. Ниикава Ясутаро.** Японск. пат. 8500, 21.11.55

Патентуется способ длительного хранения пищевых продуктов и напитков, богатых углеводами (50% от общего кол-ва белков, жиров и углеводов), с помощью 4-алкил-1,3-бутадиен-1-карбоновой к-ты (I), ее эфиров или солей (кальциевая, натриевая, калиевая, аммониевая). Способ пригоден для хранения томатного, апельсинного, яблочного, виноградного соков, сиропов, джемов, желе, плодовых вин, соевых приправ, уксуса, хлебо-булочных изделий из пшеничной муки, кондитерских изделий с яйцами, продуктов, содержащих крахмал и растительные белки. Конц-ия 0,001% I тормозит развитие *Penicillium expansum*, а 0,002% I полностью его прекращает, тогда как необходимые дозы дегидрацетовой к-ты (II) будут соответственно 0,007—0,01%. Для *Aspergellus oryzae* необходимы дозы 0,001—0,002% I и 0,025—0,03% II, для *Saccharomyces cerevisiae* 0,0015—0,0025% I и 0,008—0,01% II, для *Rhizopus* 0,0015—0,003% I и 0,01—0,03% II, для *Zygosaccharomices japonicus* 0,002—0,003% I и 0,01—0,02% II. При добавлении в яблочный сок 0,001—0,003% Na-соли I он сохраняется в свежем виде в течение 50 суток. При добавлении в свежий апельсинный сок 10% испорченного сока и одновременном добавлении 0,003% Na-соли I в течение 30 суток ингибируется активность микроорганизмов. Для сохранения изготовленных на сахаре или меду сиропов достаточно 0,0015—0,003% I.

В. Гужавин

52004 П. **Метод изготовления пекарского шортенинга. Кирс** (Method of making, a bakery shortening. Kiers Lucas) [Hunter Packing Co.]. Пат. США 2779679, 29.01.57

Готовят: 1) жидкую смесь, содержащую ⩾80 вес.% воды и ⩽ 20 вес.% животных стеринов, экстрагированных, напр., из мозгов; 2) жировую смесь, сплавляя вместе моно- и дистеараты глицерина и глицерид гидрогенизированного растительного масла и добавляя к ним глицерин и лецитин. Добавляют 1-ю смесь во 2-й, размешивают до получения однородной кремообразной пасты и смешивают ~5—10% пасты с 90—95% лярда. Полученный шортенинг применяют для увеличения объема, улучшения пористости и замедления черствения мучных сдобных изделий. Пример. Смешивают 4,5 *кг* порошкообразного стерина с 18 *кг* воды. Одновременно расплавляют 3,2 *кг* стеариновой к-ты при 66° и добавляют 0,45 *кг* триэтаноламина. Отдельно расплавляют 4,5 *кг* моно- и дистеарата глицерина, добавляют 5,2 *кг* эмульгатора (глицерид гидрогенизированных растительных масел), 2,6 *кг* глицерина и 4,5 *кг* лецитина. Смешивают и добавляют в расплавленном виде к смеси стеариновой к-ты. К полученной расплавленной жировой смеси добавляют стерин с водой и растирают до кремообразной консистенции.

А. Емельянов

52005 П. **Производство витаминизированных кондитерских изделий. Уцуми Исаму, Юаса Масадзи, Сато Йосисиге, Эндо Акира, Баба Тацунори** [Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 9139, 15.12.55

Патентуется способ витаминизирования кондитерских изделий (карамели, драже, конфет из сахара и масла, просяного желе, нуги) путем добавления мало растворимых в воде тиаминлаурилсульфата (т. пл. 81—85°), триаминмонолаурилсульфата (98—102°), тиаминдимиристилсульфата (87—89°), тиаминдицетилсульфата (88—90°), тиаминмоноцетилсульфата (109—112°), тиаминдистеарилсульфата (89—93°), глицинцетилсульфата (78—82°), метионинмиристилсульфата, метионинцетилсульфата, лейцинстеарилсульфата. Для изготовления витаминизированной молочной карамели сахарный песок (100 ч.), желе из хлебных злаков 130 ч., сгущенное молоко 50 ч., молоко 25 ч., подсахаренная вода 100 ч. закладывают в выпарной аппарат с мешалкой и выпаривают до 5—8% содержания воды. Добавляют заранее приготовленную смешанную массу, состоящую из необходимого кол-ва тиаминдицетилсульфата, метионинцетилсульфата и 15 ч. пшеничной муки. Вводят ароматизирующие и красящие в-ва, смешивают, помещают массу на охлаждающую плиту, охлаждают до 50°, пропускают через валки, снова охлаждают, режут и получают витаминизированную молочную карамель. Для изготовления драже распускают в воде кристаллич. сахар, добавляют 20—30% крахмального желе и при 120—130° упаривают в вакуум-аппарате до влажности 1%. Массу помещают на охлаждающую плиту и при 120° вводят тиаминдилаурилсульфат и метионинцетилсульфат, добавляют лимонную к-ту, ароматизирующие в-ва и красители и формуют.

В. Гужавин

52006 П. **Приготовление соевой пасты мисо. Тода Сэйити.** Японск. пат. 2985, 17.04.56

Патентуется способ приготовления вкусного, высокопитательного блюда с использованием сбраживающих микроорганизмов. Соевые бобы (можно обезжиренные) ферментируют с помощью *Bacillus natto*, добавляют соль Са, растирают, вносят спец. культуру *Aspergillus* и получают закваску. Рис помещают в слабо подсоленную воду, разваривают, вносят *Aspergillus oryzae*, способные вырабатывать витамин B_2. Обе закваски смешивают с солью, добавляют культуральный р-р молочнокислых бактерий дрожжей, выделенных из мисо, и при обычной температуре сбраживают. Пример. 375 *кг* соевых бобов при 20° на 10—20 час. помещают в воду, варят 30 мин., вносят *Bacillus natto* и выдерживают при 30—35° 40—50 час. Затем в массу добавляют 4—17 *кг* $CaCO_3$, растирают и вносят 375 *г* спец. культуры *Aspergillus*, выдерживают при 30—35° 40 час. и получают 450 *кг* соевой закваски. 177,5 *кг* риса при 20° на 10—20 час. помещают в 3%-ный водн. р-р соли, варят 60 мин. После охлаждения вносят *Aspergillus oryzae* (177,5 *г*), выдерживают 45 час. при 30° и получают 205 *кг* рисовой закваски. 0,18 *л* культурального р-ра *Zygosacchoromyces*, приготовленного на дрожжевом отваре (10° Баллинга), и 0,09 *л* культурального р-ра *Bacillus lactis* разводят в 72 *кг* воды. Все компоненты смешивают с 112 *кг* соли и водой и 2—3 месяца выдерживают при ~ 20°.

А. Фрадкин

52007 П. **Способ сгущения плодовых соков. Хейсс** (Verfahren zur Konzentrierung von Lösungen, insbesondere von Fruchtsäften u. dgl. Heiss Rudolf) [Neuerburg-Obsterei K.-G.]. Пат. ФРГ 966407, 1.08.57

Патентуется способ концентрирования соков путем их замораживания и отделения кристаллов льда цен-

трифугированием. В отличие от существующего многоступенчатого процесса обработка на первой центрифуге ведется при столь низких т-рах, что после выделения льда жидкая фаза получается с желаемым содержанием сухих в-в. Метод позволяет сократить процесс сгущения до 2 ступеней, не превышая установленных потерь сухих в-в, и тем снизить затраты. Пример. 10 *кг* сока с 10,7% сухих в-в охлаждают и центрифугируют при —3°. При этом отделяется 4,7 *кг* первичного концентрата с 21,4% сухих в-в от 5,3 *кг* кристаллов льда с 1% сухих в-в. Концентрат снова охлаждают при —16, —17°, центрифугируют вторично, получая 1,132 *кг* вторичного концентрата с 55% сухих в-в и 3,6 *кг* льда с 10,7% сухих в-в, прибавляемого к исходному соку. Последний одновременно с охлаждением расплавляет кристаллы льда, благодаря чему при последующем охлаждении в соке образуется лишь немного центров кристаллизации.

М. Серебряков

52008 П. Аппарат для автоматического определения содержания сахара в виноградном и других соках. Ложье (Appareil destiné à mesurer automatiquement la teneur en sucre des jus de raisin et autres. Laugier Denis). Франц. пат. 1124284, 8.10.56

Аппарат имеет трубчатую основу, снабженную в верхней части циферблатом для отсчетов показаний, а в нижней части — кюветой для пробы сока. Кювета имеет трубку для подвода сока и снабжена краном с несколькими ходами, краном для опорожнения и постоянным уровнем. В аппарате имеется приспособление для оптич. измерения, образуемое призмой, внешняя поверхность которой соприкасается с измеряемым соком и отражает луч на фотоэлемент, связанный с регистрирующим устройством. Имеются также призмы корректоров, связанные с термоприспособлением и приспособлением для отражения. С помощью аппарата можно производить определение содержания сахара в соках автоматически при выходе, пользуясь непосредственным отсчетом по шкале.

В. Грживо

52009 П. Осаждение белков. Гендерсон, Блок (Precipitation of proteins. Henderson Richard, Block Richard [The Borden Co.]. Пат. США 2754292, 10.07.56

Для осаждения молочного альбумина сыворотку смешивают с соединением Fe^{2+} напр. с технич. $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,1—0,2 вес. ч. на 100 вес. ч. сыворотки). Пригодна и смесь соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} (последнего $\leqslant$ 20%). Если нужно, смесь подкисляют любой технич. к-той до pH 4,0—4,5 во избежание осаждения белка соединениями Fe^{2+}. Затем смесь при сильном размешивании окисляют газообразным O_2 или перекисями, или воздухом, при т-ре, несколько более низкой, чем т-ра денатурации белка ($\sim$50°), до перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} в кол-ве, достаточном для осаждения всех белков. Осадок фильтруют, промывают подкисленной водой (pH 4,0—4,5) и сушат. Полученный продукт содержит 4—6% Fe (в сухом в-ве) и пригоден в пищу. Железо из продукта может быть удалено, напр. при помощи катионита.

З. Лебедева

52010 П. Производство *Saccharomyces fragilis* с оптимальным содержанием лактазы. Янг, Хили (Production of *Saccharomyces fragilis* with an optimum yield of lactase. Young Harold, Healey Raymond P.) [National Dairy Research Labs, Inc.]. Пат. США 2776928, 8.01.57

Патентуется способ культивирования дрожжей *Saccharomyces fragilis* (Д), обеспечивающий максим. выход продуцируемой ими лактазы. Д выращивают на средах, содержащих 0,06% усвояемого N в условиях аэрации среды со скоростью воздуха 1—2 объема/мин. на 1 объем среды. Наиболее благоприятной средой для выращивания Д является молочная сыворотка, предварительно освобожденная от казеина, однако искусств. питательные среды также пригодны. Среда должна содержать 0,5—5% лактозы при общем содержании сухих в-в 2—10% (предпочтительно 6%). Оптимум pH среды $\sim$4,5 (удовлетворительные результаты получаются в пределах pH 3,5—7,5). Наиболее удобным источником азотистых питательных в-в является NH_3, который вводят в среду в кол-ве, соответствующем оптимальному содержанию усвояемого N. Выращивание Д осуществляется периодическим или непрерывным способами, причем среда может быть многократно использована для выращивания свежей культуры Д при условии добавления к ней израсходованных лактозы и других питательных в-в. Д используют в качестве ферментного препарата лактазы для расщепления лактозы на глюкозу и галактозу. Предварительно инактивируют зимазу Д одним из общепринятых способов. Приведены подробные указания по способам приготовления естественных и искусств. питательных сред, их стерилизации, засева культурой Д, ведения процесса выращивания и выделения готовых Д.

Г. Ошмян

52011 П. Способ копчения кусков и филе лососины и подобных продуктов. Хеннинг (Verfahren zum Räuchern von Seelachsscheiben, Seelachsschnitzeln und ähnlichen Erzeugnissen. Henning Wolfgang). Пат. ФРГ 963569, 9.05.57

При копчении филе лососины в коптильных камерах вследствие влажности поверхности, наблюдается неравномерное проникновение дыма; добавление искусств. коптильных жидкостей в ванны вымачивания перед копчением продуктов не обеспечивает снижения бактериальной обсеменности и требует добавления различных консервантов. Патентуется способ введения дыма в ванны для закрепления цвета и вымачивания лососевых и других продуктов до (или во время) или же до и во время этого процесса. В этом случае не потребуется применения других хим. консервирующих средств, так как дым является сильным консервантом, и проникновение дыма будет равномерным.

А. Манербергер

52012 П. Способ повышения стойкости аромата кофе. Бейттер (Verfahren zur Steigerung der Aromabeständigkeit von Kaffee. Beitter Helmut). Пат. ФРГ 964199, 16.05.57

Хорошо промытые зеленые зерна кофе опрыскивают горячим 2—5%-ным водн. р-ром мальтола при постоянном перемешивании, для равномерного смачивания зерен, или зерна помещают в р-р мальтола, беря такое кол-во последнего, чтобы жидкость ни в коем случае не извлекла экстрактивных в-в кофе. После пропитывания р-ром мальтола зерна обжаривают обычным способом. Пример. 50 *кг* зеленых зерен кофе вносят в смеситель и при постоянном перемешивании опрыскивают водн. р-ром мальтола (75—100 *г* в 3 *л* воды). После равномерного распределения жидкости по всей массе зернам дают 2—3 часа обсохнуть, пока вся вода не испарится, и обжаривают.

В. Гурин

52013 П. Способ производства концентрата растворимого кофе. Чейс (Process of making soluble coffee concentrate. Chase Fletcher A.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2758927, 14.08.56

Зеленые зерна кофе при одновременном размалывании обрабатывают водн. средой, отфильтровывают экстракт, сушат при распылении и обжаривают при т-ре обычной обжарки кофе. Экстракция и размол длятся 2—16 час. при 15—100°, фильтрованный экстракт до сушки выдерживают 0—16 час. при 4,4—100°. Большую длительность обработки применяют при более низких т-рах и сокращают длительность воздействия при более высоких т-рах, чем предотвращают нежелательное разложение экстракта, снижающее

качество готового продукта. В качестве водн. среды используют вытяжку, полученную настаиванием частично выщелоченного водой молотого зеленого кофе при 100—163,7°. Пример. Зеленые зерна кофе измельчают так, что 100% измельченного материала проходило сквозь сито с отверстиями в 3 *мм* и 75% оставалось на сите с отверстиями в 0,5 *мм*. 90 *кг* измельченного кофе помещают в закрытый, снабженный водяной рубашкой и механич. мешалкой котел и добавляют 378 *л* воды (93°). Воздух из котла вытесняют CO_2, содержимое медленно перемешивают 1,5 часа при 88—99°. По окончании экстракции содержимое котла центрифугируют, собирают фильтрат без дополнительного промывания остатка и немедленно сушат до влажности 2,5%. Кофе возвращают в котел, обливают горячей водой и в течение 1 часа повторно экстрагируют при 163—149°, при 4—7 *ати*. После центрифугирования фильтрат немедленно сушат. Тщательно смешивают оба сухих экстракта, рассыпают тонким слоем на лотки и обжаривают 15—17 мин. при 199,9—210°. Пористый, хрупкий темно-коричневый продукт измельчают и упаковывают. Для длительного хранения упаковку проводят под вакуумом или в атмосфере CO_2 или N_2.

В. Гурни

52014 П. **Производство заменителей кофе** (Verfahren zum Anreichern von pflanzlichen Stoffen mit in Wasser gelösten Stoffen) [Hans Kurth]. Пат. ФРГ 955647, 3.01.57

Пищевой продукт растительного происхождения (свекловичную стружку, зерно, чай) предварительно сушат и окончательно обезвоживают под вакуумом. Далее опрыскивают водн. р-рами цикория и кофеина, доводя продукт до присущего ему воздушно-сухого состояния. Пример 1. 100 *кг* свекловичной стружки с влажностью 5—10% насколько возможно сушат, остаток влаги удаляют под вакуумом, массу опрыскивают через форсунку экстрактом цикория (3 *кг* 60%-ного экстракта цикория на 5 *кг* горячей воды) и снимают вакуум, чтобы жидкость продиффундировала в стружку. После обжарки получают продукт, используемый в качестве заменителя кофе. Пример 2. 100 *кг* ячменя с влажностью 10% обезвоживают, опрыскивают р-ром кофеина (0,2 *кг* кофеина в 5 *л* горячей воды) и обжаривают. Полученный продукт является кофеинсодержащим заменителем кофе. Пример 3. 10 *кг* импортного чая (матэ, цейлонского, китайского) или 10 *кг* так называемого немецкого чая из листьев ежевики и малины с влажностью 5% сушат и опрыскивают р-ром из 0,1 *кг* кофеина (1%) и 0,5 *кг* танина (5%) в 5 *л* горячей воды. Полученный продукт подвергают дополнительной ферментации.

В. Гурни

52015 П. **Приготовление ароматических веществ для табака.** **Ониси Кун, Канэмацу Нобору** [Никон сембай брся]. Японск. пат. 7199, 7.10.55

Патентуется способ получения смягчающих ароматич. в-в для табака из лакричного экстракта, причем процесс не предусматривает обязательного удаления из экстракта элементов, ухудшающих качество табака. Способ позволяет улучшать вкусовые качества табаков с незначительным содержанием ароматич. в-в и дает возможность получать дешевое и конц. ароматич. в-во. Лакричный экстракт гидролизуют 50%-ной H_2SO_4, отделяют глицирризин, а маточный р-р и продукт расщепления отдельно гидролизуют к-той или щелочью, в результате чего белковые в-ва, ухудшающие качество продукта, расщепляются до аминокислот, а полисахариды — до растворимых редуцирующих сахаров. Остальные же в-ва, не оказывающие заметного влияния на ароматич. качества табака, превращаются в пектиновые смолы и другие низкомолекулярные соединения. Если через полученные аминокислоты пропустить ангидрид азотистой к-ты, то можно получить оксикислоту, являющуюся хорошим средством для ароматизации табака. Таким же средством является и растворимый в воде редуцирующий сахар. Пример. Экстрагируя 1125 *кг* лакричника в 3600 *л* воды, добавляют в экстракт 45 *кг* 50%-ной H_2SO_4 и получают 180 *кг* осадка и 3240 *л* р-ра. Р-р концентрируют до 520 *л*, добавляют 26 *кг* конц. H_2SO_4 и гидролизуют при нагревании в течение 10 час.; продукт гидролиза помещают в спец. сосуд и пропускают SO_2. Поместив в нейтрализационную ванну, нейтрализуют с помощью 55 *кг* $CaCO_3$, фильтруют, концентрируют до 20° Bé, охлаждают, экстрагируют 400 *л* бензина или метанола, удаляют неорганич. соли и неразложившиеся элементы и концентрируют. 180 *кг* осадка в течение 8 час., нагревая, гидролизуют 15 *кг* каустич. соды, добавляют 19 *кг* H_2SO_4 и производят повторное расщепление. Затем тщательно нейтрализуют 10 *кг* каустич. соды, смешивают с полученным в первой части процесса продуктом и получают готовый экстракт, содержащий (в %): глицирризина 30,24; редуцирующих сахаров 31,23; крахмала 0; белков 0,92; смол 12,20; воды 12,20; неорганич. солей и других в-в 13,48.

В. Гужавин

52016 П. **Способ приготовления приправ.** **Яник** (Method of producing condiments. Yanick Nicholas S.) [Kraft Foods Co.]. Пат. США 2760869, 28.08.56

Для сохранения характерного вкуса и запаха семян горчицы, чеснока, лука, редиса и хрена, у которых эти свойства образуются в результате деятельности ферментов при измельчении, резке в присутствии воды, при механич. обработке или разжевывании, предупреждают разрушение ароматообразующих (вкусовых) в-в и образование продуктов их распада, которые неустойчивы и, реагируя с водой или другими соединениями, дают в-ва, ухудшающие характерный запах и вкус взятого материала. Обработку растительных объектов проводят в условиях, предотвращающих или сводящих до минимума соприкосновение продукта с ферментами и обеспечивающих инактивацию или разрушение ферментов. Растительные объекты очищают (луковицу чеснока разделяют на зубки, подрезают верхний и нижний концы и снимают пленку), измельчают в присутствии избытка растительного масла (для чеснока хлопкового) или другой гидрофобной жидкости и пульпу немедленно используют для добавления в майонезы, приправы и соусы, или хранят при —6,7°. Для инактивации ферментов объекты до их обработки после измельчения сушат методом сублимации и смешивают замороженный материал с некоторым кол-вом незамороженного измельченного в масле материала и смесь измельчают в избытке растительного масла. При такой обработке пульпа содержит значительно меньше ферментов, чем нужно для полного разложения. В других случаях ферменты инактивируют при регулировании pH среды или разрушают их обработкой материала парами спирта.

В. Гурни

См. также: раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Душистые в-ва малины 19485Бх. Влияние выпечки на питательную ценность белков пшеничного хлеба с добавкой обезжиренного сухого молока 20058Бх. Антибиотики в предохранении от порчи мяса домашней птицы 19359Бх. Активизация молочнокислого брожения *Str. lactis* в молоке 19269Бх. Табак дымовой сушки 50547.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

52017. **Век пластмасс. I. II. Хансман** (Wir im Kunststoff-Zeitalter. I, II. Hansmann Josef), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 7, 75—76, № 8, 85—87 (нем.)

I. Краткий очерк развития пром-сти пластмасс (на примере Германии).

II. Предложена классификация высокополимеров в зависимости от строения их макромолекул (линейные, разветвленные, плоскостные и пространственные коллоиды), а пластмасс по физич. свойствам (термопласты, кристаллопласты, эластомеры и дуропласты и др.). Л. Песин

52018. **Век пластмасс. III. Макромолекулы. IV, V, VI, VII, VIII, IX. Получение важнейших типов пластмасс. Хансман** (Wir im Kunststoff-Zeitalter. Wie entsteht ein Makromolekül? IV, V, VI, VII, VIII, IX. Die Herstellung wichtiger Kunststoff-Typen. Hansmann Jos.), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 9, 97—100; № 10, 113—114; № 11, 128—129; № 12, 138—142; 1957, 9, № 1, 9—10; № 2, 19—20; № 3, 33—34 (нем.)

III. Классификация полимеров по методам их синтеза. Процессы полимеризации и поликонденсации. Классификация пластмасс по методам переработки в изделия, по исходному сырью, применению и хим. строению.

IV. Рассмотрены методы получения фенопластов, рецептуры фенольных пресс-материалов, их свойства и применение.

V. Методы получения и свойства анилиновых, меламиновых, полиэфирных и полиуретановых смол.

VI. Характеристика и методы получения полиизоцианатов: десмодура T, 15 TT, TH и R, фурановых, фенолфурфурольных и эпоксидных смол, полиэфирных ацеталей, полиэтилена высокого и низкого давления, полиизобутилена и полистирола.

VII. Характеристика и методы получения поливинилхлорида, полимеров и сополимеров винилиденхлорида, простых поливиниловых эфиров, полинилацетата, поливинилового спирта, поливинилацеталей, поливинилкарбазола.

VIII. Характеристика и методы получения полимеров и сополимеров метакриловой к-ты, полиамидов, фторполимеров (политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена).

IX. Краткое описание методов синтеза эфиров угольной к-ты — поликарбонатов и их характеристика. Л. Песин

52019. **Механические свойства и химическое строение. Персо** (Propriétés mécaniques et constitution chimique. Persoz B.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 5, 48—51; № 6, 44—49 (франц.)

Обзор. Библ. 16 назв. В. Гринблат

52020. **Пластмассы. Свойства, применение, токсикология. Часть 3. Фенольные, аминовые и стирольные смолы. Бланшар** (Les matières plastiques. Propriété — Utilisations — Toxicologie. Partie 3. Les résines phénoliques, aminés et de styrène. Blanchart A.), Pact, 1956, 10, № 2, 126—129; № 3, 211—216 (франц.)

Краткий обзор методов получения, свойств, применения и токсикологии фенолформальдегидных, фенолфурфурольных, резорциноформальдегидных, мочевиноформальдегидных, тиомочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных, анилиноформальдегидных смол, полистирола и пластмасс на их основе. Приведены сведения о токсичности сырья, катализаторов и различных добавок в произ-ве аминопластов и полистирола, а также подробная таблица свойств различных типов названных пластиков и фенопластов. Библ. 12 назв. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 42756. Л. Песин

52021. **Пластмассы. А. Механические свойства пластмасс. Русселль** (Les matières plastiques. A. Propriétés des matières plastiques mécaniques. Roussel le G.), Mach.-outil franç., 1956, 21, № 114, 137, 139, 141, 143 (франц.)

Приведен обзор физ.-мех. свойств и применения основных типов пластмасс. Рассмотрены современные приемы обработки, улучшающие свойства пластмасс: радиоактивное облучение для повышения теплостойкости полиэтилена и действие ультразвука для улучшения распределения наполнителей и красителей в полимерах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 75577. Л. Песин

52022. **Пластмассы. Термопласты и литые смолы, их переработка и возможности применения. Фёрстер** (Die jüngeren Kunststoffe. Thermoplaste und Gießharze — ihre Verarbeitung und Anwendungsmöglichkeiten. Förster Franz), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 62, 28—34 (нем.)

Обзор свойств и областей применения полистирола, полиэтилена, полиамида, полиметилметакрилата, поливинилкарбазола, поливинилхлорида, фторсодержащих полимеров и материалов на основе ацетилцеллюлозы и ацетобутират целлюлозы и методов их переработки литьем под давлением и выдавливанием на червячных прессах. Кратко рассмотрены материалы на основе ненасыщ. полиэфирных и эпоксидных смол и методы их переработки. Библ. 14 назв. В. Лапшин

52023. **Применение эластичной упаковки. Розен** (The adaptability of flexible packaging. Rosen Shy), Macaroni J., 1957, 39, № 3, 28—30 (англ.)

Обзор современных видов упаковочных пленок из пластмасс и их применения. Л. Песин

52024. **Свойства пленкообразующих полимеров и их применение для подвижного электрода капсюля конденсаторного микрофона. Коростылев Б. Н., Бутаков Г. В., Петрова А. А.,** Техника кино и телевидения, 1957, № 12, 51—55

Для проверки возможности использования в качестве мембраны капсюля конденсаторного микрофона испытаны пленки (П) из различных эфиров целлюлозы, полистирола, фторопласта-5, поликапролактама, перхлорвинила, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата. П из полиэтилентерефталата получали отливом из расплава с последующим растяжением по радиусам в 8 направлениях и термофиксацией. Удовлетворительные свойства имеют П из поливинилхлорида, показавшие хорошую стабильность натяжения, но их недостатком является низкая т-ра размягчения. Наилучшими свойствами в отношении влагостойкости механич. характеристик, стабильности натяжения обладают П из полиэтилентерефталата. Их преимущество перед П из других полимеров подтверждено результатами эксплуатации микрофонов. Б. Коростылёв

52025. **Образование проводящего мостика у пластмасс. Чантер** (Kriechwegbildung bei Kunststoffen. Tschanter Ernst), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 80, 25—26 (нем.)

В области низких напряжений аминопласты обладают удовлетворительной стойкостью к образованию

на поверхности проводящего мостика (ПМ), но в области больших напряжений удовлетворительной стойкостью к образованию ПМ характеризуются только фторопласты и кремнийорганич. пластики. Наличие ароматич. радикалов в составе полимера существенно понижает его стойкость к ПМ. Л. Песин

52026. **Пластмассы для изготовления шаблонов.** **Данн** (Plastics in pattern making. Dunn W. C. H.), Canad. Metals, 1955, 16, № 1, 34, 36 (англ.)

52027. **Полимеризация этилена. Ворхис** (Polymerization of ethylene. Voorhees Vandever), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, C—57, C—59 (англ.)

Краткий обзор литературы за 1954—1956 гг. по методам получения полиэтилена. Произ-во полиэтилена в 1957 г. предполагалось ~ 340 000 *т*. Библ. 13 назв. Л. Чернина

52028. Об алкатене — **полиэтилене английского производства. Франта** (O britském polyethylenu — Alkathenu. Franta Ivan), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 279—280 (чешск.)

Заводы концерна «Империал Кемикал Индастрис» выпускают ~ 90 000 *т* в год полиэтилена «алкатен» (I) высокого давления следующих марок: тип 2 (высокий мол. вес, хорошие физ.-мех. свойства, отсутствие растрескивания при соприкосновении с полярными жидкостями) рекомендуется преимущественно для изготовления шлангов и кабельной изоляции; тип 7 для произ-ва пленок и посуды; тип 20 — для универсального применения; тип 40 — новейший вид I, предназначенный для переработки методом непрерывного выдавливания; тип 53 — для литья под давлением с укороченным циклом процесса (изделия из него распрессовываются при повышенной т-ре). К I, перерабатываемому на технич. изделия, обычно добавляют антиоксидант (2% сажи), что обеспечивает долговечность их службы (до 40 лет). Трубы (шланги) из I получают из пленок с применением раздувания, либо непосредственно непрерывным выдавливанием, диам. от 6,35 до 50,8 *мм* в рулонах длиной от 30 до 150 *м* большего диам., напр. в 304,8 *мм* поставляются отдельными отрезками; трубы для хим. пром-сти диам. ~ 1 *м* изготовляются исключительно методом центробежного литья. I низкого давления до сих пор в промышленном масштабе не изготовляется. Отмечено, что опытные работы и испытания проводятся во вновь созданном ин-те пластмасс, насчитывающем 1600 сотрудников, из которых 260 занимаются исключительно вопросами переработки. Л. Песин

52029. **Хлорсульфированный полиэтилен (хайпалон) как конструкционный материал для химического оборудования. Мак-Фарланд** (Chlorosulfonated polyethylene (hypalon) as a construction material for chemical equipment. McFarland R., Jr), Corrosion, 1956, 12, № 5, 17—18 (англ.)

Описаны свойства хайпалона с точки зрения применения его в хим. машиностроении. В. Гринблат

52030. **Новые возможности переработки пластмасс в изделия. Шульц** (Neue Möglichkeiten für die Halbzeugherstellung. Schulz G.), Chem. Ind., 1956, 8, № 10, 509—511, A692 (нем.; рез. англ.)

Описаны свойства пленочного полиэтилена низкого давления, технология произ-ва из полиэтилена труб и обкладок методом навивки. Л. Песин

52031. **Пластмассы в теплообменной аппаратуре. Асколи** (Le materie plastiche negli scambiatori di calore. Ascoli A.), Materie plast., 1957, 23, № 5, 384—386 (англ.)

Приведен расчет трубчатки из полиэтиленового пластика (ПП) (содержащего 2% сажи), предназначенной для отведения теплоты экзотермич. р-ции, протекающей в агрессивной среде. Отмечено, что в ряде случаев ПП (обладающий достаточной прочностью при низких т-рах), несмотря на свою низкую теплопроводность, может быть успешно применен в качестве материала для теплообменной аппаратуры. Л. Песин

52032. **Полиэтиленовые воска и литье под давлением. Детабль** (Cires de polyéthylene A. C. et moulage par injection. Destable André), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 6, 41—42 (франц.)

Для увеличения текучести (Т) полиэтилена (I) при литье под давлением крупногабаритных изделий, а также для увеличения блеска изделий рекомендуется добавлять к нему 5—20% полиэтиленового воска (ПВ). При Т I в 1,2 *г* добавка 20% ПВ повышает Т до 12. ПВ целесообразно вводить в I путем сухого смешения одновременно с добавкой красителя, так как ПВ облегчает более равномерное распределение красителя в массе. Л. Песин

52033. **О блочно-литьевых сополимерах стирола с дивинилбензолом. Ярсли** (Report on cast blocks of styrene-divinylbenzene copolymers. Yarsley V. E. Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1956, № 1B/T21 5 pp.) (англ.)

Для повышения т-ры размягчения полистирола (П) проведена сополимеризация стирола с дивинилбензолом (I); при этом найдено, что т-ра размягчения сополимера повышается в размере 3,3° на 1% I; уд. ударная вязкость при > 5% I понижается, и у сополимера с 10% I ниже на ~ 30%, чем у П. Диэлектрич. свойства блочно-литьевых отливок сополимера стирола с I примерно такие же, как у П, а тангенс угла диэлектрич. потерь при некоторых частотах значительно ниже, чем у П. Л. Песин

52034. **Некоторые вопросы промышленного производства поливинилхлорида в КНДР. Рё Кен Гу,** Чосон квахаквон тхонбо, Вестн. АН КНДР, 1957, № 4, 26—35 (корейск. рез. русск.)

Обзор. Рассмотрены мировое положение произ-ва поливинилхлорида (I), потребность и произ-во I, методы получения с учетом технико-экономич. показателей, а также вопросы сырья, аппаратуры и техники. Отмечена необходимость налаживания промышленного произ-ва I и дальнейшей исследовательской работы в КНДР. Из резюме автора

52035. **Свойства и переработка суспензионного поливинилхлорида. I. Вольф, Крёнерт** (Eigenschaften und Verarbeitung von PVC-Suspensionspolymerisat (PVC-SP-Schkopau) I. Wolff H., Krönert H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 7, 161—164 (нем.)

Вследствие присутствия в эмульсионном поливинилхлориде (I) марки «Нубилоза» (Н) остатков эмульгатора и электролитов он обладает пониженными электроизолирующими свойствами, поэтому для кабельной пром-сти разработан полимер марки 1 «Империал» (И) с миним. содержанием эмульгатора и суспензионный полимер (I-СП), совершенно не содержащий эмульгаторов и электролитов. Порошок I-СП имеет диаметр зерен от 20 до 200 *мк*, степень полимеризации от 70 до 75, эмульсионный полимер — соответственно 1—10 *мк* и 55—80. Механич. свойства и термич. устойчивость тех и других полимеров в основном одинаковы. Преимуществом I-СП являются повышенная влагостойкость, высокие диэлектрич. свойства и возможность получения прозрачного листового материала. Проводили сравнительные испытания пластикатов, полученных на основе Н, И и I-СП с применением пяти различных типов пластификаторов (П). У П определяли влагопоглощаемость (В) при длительном воздействии 100%-ной относительной влажности, В в зависимости от выдержки в атмосфере с различной относительной влажностью и электроизолирующие свойства в зависимости от

типа П и от соотношения между I и П. Исследовали также воздействие на образцы пластикатов постоянного тока. Испытания показали, что I-СП практически нечувствителен к действию влаги, тогда как И и в еще большей степени Н поглощают влагу. В зависит от применявшегося П. В соответствии с В эти три материала показали значительную разницу и в электрич. свойствах до и после пребывания образцов в воде. Отмечено, что лучшими электроизолирующими свойствами обладает I-СП. С. Шишкин

52036. Влияние света на поливинилхлорид. II. Влияние ингредиентов на стойкость поливинилхлорида к атмосферным воздействиям. Мацуда, Минэмацу, Кимото. III. Влияние белых пигментов. Мацуда, Минэмацу, Йомока (Matsuda T., Minematsu J. Kimoto T., Yoshioka M.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1953, 26, 675—680; 1956, 29, № 10, 883—893, 942 (японск., рез. англ.)

II. Светостойкость поливинилхлорида определяется коэф. преломления света ингредиентов. Это справедливо и для искусств. (>300 $m\mu$) и для солнечного света. Введение некоторых ингредиентов (но не С, ZnO и $PbCrO_4$) приводит к аномальному разрушению поверхности.

III. В результате исследования светостойкости пигментированного в белый цвет листового поливинилхлоридного пластика в везерометре установлено, что ZnO обладает высоким свето-стабилизирующим действием, TiO_2, литопон и $BaSO_4$ ускоряют пожелтение пластика, Sb_2O_3 и SnO существенно понижают вязкость поливинилхлорида. Часть I см. Нихон гому кёкайси, 1952, 25, 101—108. Л. Песин

52037. Исследование пластификации полимерных материалов. I. Влияние нескольких пластификаторов на температуру, при которой применяется поливинилхлорид. II. Влияние комбинированных пластификаторов на температуру, при которой применяется поливинилхлорид. Оути, Сёдзи, Ясухира. III. Кривая зависимости модуля Юнга от температуры. Оути, Сёдзи. IV. Пластификация поливинилхлорида в мешателе Бенбери лабораторного типа. Сёдзи (Ouchi Sigeo, Shoji Shigetoshi, Jasuhira Susumu), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1953, 26, 210—214, 214—215, 522—525; 1956, 29, № 10, 873—879, 941—942 (японск.; рез. англ.)

52038. Влияние переработки на свойства тефлона. Томас, Лонц, Сперати, Мак-Ферсон (Effects of fabrication on the properties of teflon resins. Thomas P. E., Lontz J. F., Sperati C. A., McPherson J. L.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 6, 89—96 (англ.)

Рассмотрены способы переработки тефлона (I), влияние технологич. операций на кристалличность (К), мол. вес, содержание пустот (СП) в I и методы измерения К, мол. веса и СП. Отмечено, что при увеличении давления прессования уменьшается СП; повышение т-ры спекания приводит к увеличению СП и, кроме того, понижает мол. вес, а следовательно, и плотность образцов; меняя условия охлаждения, можно в значительной мере влиять на К. Увеличение СП снижает диэлектрич. прочность материала и другие свойства I. Увеличение К от 45 до 90% повышает жесткость в 5 раз, уменьшает прочность на удар в 15 раз и газопроницаемость в 30 раз. Мол. вес в основном оказывает влияние только на К, которая в свою очередь влияет на свойства I. Для получения материала с высокими физ.-мех. свойствами рекомендовано производить спекание при т-рах $<390°$ с последующим медленным охлаждением через т-ру перехода 327°. В. Гринблат

52039. Модифицированный поливиниловый спирт. I. Основные свойства. Такахаси, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, **6**, № 6, 1—5 (японск.)

Описаны основные свойства поливинилового спирта (I) и частично омыленного I. Рассмотрены основные методы изготовления I, модифицированного изопропениловым и аллиловым спиртами, свойства модифицированного I и в особенности устойчивость его в водн. р-ре. В. Иоффе

52040. «Фотак» — промышленный пластик, получаемый фотополимеризацией. Лепрево, Кашё (Le photac plastique industriel photopolymérisé. Leprévost J., Cacheux F.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 9, 5—7 (франц.)

«Фотак» (I) выпускается пром-стью путем фотополимеризации метилметакрилата с помощью ламп дневного света при 25—30° в блоках толщиной до 400 *мм*, которые отжигают (подъем т-ры до 120° в течение 12—18 час, выдержка при 120° 6 час.) для снятия внутренних напряжений. Благодаря присутствию стабилизаторов отжиг не вызывает окрашивания полимера. Отливки из I с мол. в. до 300 000 имеют прозрачность в видимом спектре 96%, предел прочности (в *кГ/см²*) при разрыве 820, при изгибе 1250, при сжатии 1400, твердость по Бриннелю (действие нагрузки 250 *кГ* 1 мин., шарик 5 *мм*) 37, электрич. прочность 40 *кв/мм*, уд. объемное сопротивление 10^{15} *ом·см*, уд. поверхностное сопротивление 10^{15} *ом* тангенс угла δ и диэлектрич. проницаемость при 60 и 10^6 *гц* соответственно 0,06 и 3,7; 0,03 и 2,8, т. размягч. 125—130°; материал стоек к растрескиванию при тепловых ударах от 100—105° до —60. Отливки из I длиной 1800 *мм*, шириной 120 *мм* и толщиной 250 *мм* (вес ~ 70 *кг*) применены в качестве смотровых окон во взрывных камерах; из I изготовлены спец. изоляторы для подводного кабеля, колпаки для самолетных радиолокаторов, детали бурового инструмента; I применяют также для изготовления паст, применяемых в произ-ве протезов и др.; фотополимеризацией метилметакрилата изготовляют лабор. бюретки. Л. Песин

52041. Механический метод получения новых типов полимеров. Каргин В. А., Коварская Б. М., Голубенкова Л. И., Акутин М. С., Слонимский Г. Л., Хим. пром-сть, 1957, № 2, 77—79

На приборе, состоящем из двух улиток-спиралей Архимеда, между которыми происходит перетирание образцов, получены в результате деструкции образцов полимеров, вызываемой интенсивным механич. воздействием, ряд блок- и привитых полимеров при сочетании в различных соотношениях нитрильного каучука (НК) с фенолоформальдегидными новолачными смолами, эпоксидными смолами и облагороженным каменноугольным пеком. Блок-полимеры, содержащие большое кол-во низкомолекулярных смол и небольшие добавки НК, обладая повышенной прочностью, приобретают значительную эластичность, отсутствующую у чистых смол. При сочетании НК с небольшим кол-вом смол получаются блок-полимеры, обладающие более высокой прочностью при сохранении относительного и остаточного удлинений в пределах нормы. Приведены термомеханич. кривые полученных блок-полимеров, снятые на динамометрич. весах. Механич. метод получения блокпривитых полимеров имеет преимущества (в быстроте и простоте эксперимента) перед хим. методами. Л. Песин

52042. Исследования в области эпоксидных смол. Шулимсон (Cercetări in domeniul răşinilor epoxi. Şulimson Toni), Rev. chim., 1956, **7**, № 10, 593—596 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведена сравнительная характеристика эпоксидных смол, синтезированных из эпихлоргидрина и

4,4'-диоксидифенилдиметилметана; 4,4'-диоксидифенила; β,β-диоксидинафтолметана и β,β-динафтола.

Л. Песин

52043. **Идентификация эпоксидных смол. Радд, Зонсвелд** (Indentification tests for epoxide resins. Rudd H. W., Zonsveld J. J.), J. Oil and Colour. Chemists' Assoc., 1956, 39, № 5, 314—317 (англ.)

Подтверждено, что цветные р-ции, предложенные Фукри (РЖХим, 1957, 21095), *а*) с HNO_3 и последующей нейтр-цией NaOH и *б*) с реактивом Денике (р-ром HgO в H_2SO_4) являются специфичными для эпоксидных смол из дифенилолпропана и эпихлоргидрина (с *а* получается оранжево-красное окрашивание, с *б* — оранжевый осадок); для эпоксидных смол, полученных с резорцином, и нефенольных эпоксидов проба с *а* и *б* — отрицательная.

Л. Песин

52044. **Эпоксидные смолы в промышленности. Пейс** (The place of epoxide resins in industry. Paice E. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 22, 674—679 (англ.)

Приведены технико-экономич. обоснования дальнейшего роста применения эпоксидных смол (в % от общего кол-ва эпоксисмол в 1960—1962 гг.): для поверхностных покрытий 55%, в электропромышленности 15%, для изготовления слоистых конструкционных материалов 5%, для изготовления инструментов для прессового оборудования 15%, хим. стойких замазок, клеев, тормозных смазок, стабилизаторов для поливинилхлорида 5% и другие 5%. Объем произ-ва эпоксидных смол в США в 1955 г. составлял 12 тыс. *т*, в 1960 г. предполагается 37 тыс. *т*.

Л. Чернина

52045. **Полиэфирная смола — материал для электротехники. Боде** (Polyesterharz, ein Werkstoff der Elektrotechnik. Bode Karl-Heinz), Elektro-Technik, 1957, 39, № 17, 132—134 (нем.)

Описаны свойства полиэфирных смол и их применение в электротехнике, а также для изготовления стеклопластиков и др.

С. Шишкин

52046. **Применение для фотоэластичных материалов сополимеров ненасыщенных полиэфиров и стирола. Фонтан, Наварро** (Copolimeros, poliesteres no saturados, estireno en fotoelasticidad. Fontan J., Navarro J.), Ciencias, 1956, 21, № 1, 39—47 (исп.)

Особенно пригодными для использования в качестве фотоэластичного материала являются полиэфиры, полученные сополимеризацией 2-основных ненасыщ. к-т с полигликолями и с виниловым мономером, напр. стиролом. Синтезированы сополимеры себациновой и итаконовой к-т с гликолями и перекисью бензоила в качестве катализатора. Так как высокая эластичность определяется наличием двойных связей в сополимере, поликонденсацию следует вести так, чтобы исключить полимеризацию по двойным связям. Твердость сополимеров зависит от содержания себациновой к-ты, а прозрачность их обусловлена типом гликоля. Наилучшие свойства фотоэластичности имеют два типа полиэфирных смол, полученные конденсацией с этиленгликолем и диэтиленгликолем в присутствии стирола (до 50%) и перекиси бензоила (0,2%). Коэф. фотоэластичности смолы с диэтиленгликолем равен 2700° Бюстера, в то время как плексиглас имеет 2,5, а бакелит 50°. Для смолы с этиленгликолем этот коэф. равен 11, но преимущество ее перед бакелитом состоит в свойстве «замораживать» напряжения и не сохранять остаточных напряжений на краях. Эта смола отличается высокой твердостью и прочностью и не подвержена влиянию изменений т-ры и атмосферных воздействий.

Б. Коростылев

52047. **Современное производство мочевинных и меламиновых смол. Йосии**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 421—426 (японск.)

Описаны состояние произ-ва в Японии исходного сырья (мочевины, меламина) для получения смол и основные области применения смол (клеи, лакокрасочные покрытия, обработка бумаги и тканей).

В. Иоффе

52048. **Применение найлона-6 в США. Стрингфеллоу** (Le nylon-6 aux Etats-Unis. Stringfellow Mark), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 3, 12—16 (франц.)

Рассмотрена возможность изготовления из найлона-6 (I) различных изделий, главным образом для технич. и военных целей. Из I изготовляют литые емкости для хранения масел, защитные оболочки для проводов, отличающиеся высокой прочностью, трубопроводы для пищевой пром-сти и для различных агрессивных жидкостей (скипидара, керосина, щелочей и др.), пленки для упаковки и хранения пищевых продуктов, детали для автомашин и другие изделия. Предполагается, что произ-во смолы I для изготовления литых изделий достигнет к 1960 г. 20 000—40 000 *т* в 1 год.

С. Савина

52049. **Фурановые смолы. Асаи**, Гидзюцу, 1957, № 11, 660—663 (японск.)

Приведено общее описание механизма р-ции получения фуриловых смол (ФС), сравнение свойств ФС со свойствами других смол, а также влияние различных агрессивных сред на ФС.

В. Иоффе

52050. **Погодостойкость этилцеллюлозных пластмасс. Чеймберлин, Де-Лап, Стейси** (Weathering of ethylcellulose plastic. Chamberlain Malcolm, DeLap R. A., Stacy C. L.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1209—1211 (англ.)

Приведены результаты испытаний погодостойкости (12 недель экспозиции в наиболее жестких условиях в США — в штате Аризона) пластмасс на основе этилцеллюлозы (85 ч.) и 15 ч. пластификатора ди-(2-этилгексил)-фталата или простого эфира *x,x-бис*-(1,1,3,3-тетраметилбутилфенила), 1% стабилизатора (простого монобензилового эфира гидрохинона), сопровождавшимися одновременной экспозицией образцов в стеклянных трубках (окрашенных в темный цвет и прозрачных, заполненных N_2 и воздухом) в условиях, позволявших выделить действие одного из факторов в чистом виде: термич. окисления, фотоокисления и фотолиза. По данным определения характеристич. вязкости р-ров образцов установлено, что деструкция за счет термич. окисления и гидролиза относительно невелика и составляет лишь несколько процентов от общей величины деструкции. Найдено, что наибольшую роль в деструкции играет фотоокисление.

Л. Песин

52051. **Пластификаторы для поливинилхлорида, изготовленные на основе моноолефиновых ненасыщенных жирных кислот и малеинового ангидрида. II. Сигено, Комори, Ямамото**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 63—67 (японск.)

Пластификаторы приготовляли на основе продуктов присоединения различных ненасыщ. моноолефиновых жирных к-т (100 ч.) и малеинового ангидрида (70 ч.) и превращения их в соответствующие метиловые или бутиловые эфиры. Полученные эфиры применяли для пластификации листового поливинилхлорида. Приведены свойства эфиров и механич. свойства пластифициров. поливинилхлорида.

В. Иоффе

52052. **Изготовление пластификатора из малеинового ангидрида и моноолефиновых ненасыщенных жирных кислот спермацетового и рапсового масел. Сигено, Комори, Ясуи**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 186—190 (японск.)

Часть II см. предыдущий реферат.

52053. Изучение продуктов реакции ненасыщенных жирных кислот и малеинового ангидрида и их применение. IV. Применение головной и хвостовой фракций, полученных при изготовлении пластификаторов из малеинового ангидрида и жирных кислот спермацетового или репейного масел. Сигено, Комори, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 191—196 (японск.)

При перегонке под глубоким вакуумом триметиловых эфиров, полученных на основе продуктов р-ции малеинового ангидрида и олеиновой к-ты (ММО) или малеинового ангидрида и эруковой к-ты (ММЕ), образуется головная и хвостовая фракции, которые применяются в качестве пластификаторов поливинилхлорида. Получены пластикаты, по летучести и морозостойкости не уступающие пластикатам, пластифицированным ММО и ММЕ, но обладающие низкими диэлектрич. свойствами. Было установлено, что фракции, получающиеся при перегонке ММО до 225° (10 *мм* рт. ст.) и ММЕ до 240° (10 *мм* рт. ст.), могут использоваться в качестве пластификаторов. Приведены свойства головных и хвостовых фракций ММО и ММЕ. Часть III см. предыдущий реферат. В. Иоффе

52054. Нестекловолокнистые усиливающие наполнители для пластмасс. Бьоркстен (Non-glass reinforcement for plastics. Bjorksten Johan), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 3, 24—27, 58; Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 12, 862—863, 865 (англ.)

Рассмотрены свойства природных и синтетич. волокон (хлопок, найлон, дакрон, орлон, вискоза, тефлон, асбест, рами, сизаль, пенька, джут) с точки зрения применимости для усиления пластмасс. Найлон, дакрон и орлон эластичны и прочны, обладают хорошими электрич. характеристиками и хим. стойкостью; они легче стекла и хорошо сочетаются со смолами. Их недостаток: высокая стоимость и меньшая теплостойкость по сравнению со стекловолокном. Упомянут также неволокнистый усиливающий наполнитель — валрон (бутилированный силикагель); введенный в кол-ве 1,5% в полиэфирную смолу, он повышает на > 10% прочность стеклопластиков на изгиб. С. Иофе

52055. Электротермические методы как средство модернизации технологии переработки термореактивных пластмасс. Крушинский (Metody elektrotermiczne jako czynnik modernizacji technologii przetwórstwa tłoczyw termoreaktywnych. Kruszyński Michał), Przegl. elektrotechn., 1957, 33, № 7-8, 363—367 (польск.)

Обзор электротермич. методов нагрева и оценка их эффективности при подсушке пресспорошков, подогреве пресспорошков и таблеток из них перед прессованием, нагреве прессформ. Библ. 22 назв. Л. Песин

52056. Ротационное формование пластизолей. Моринага, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 3, 1—7 (японск.)

Рассмотрены основные принципы ротационного формования пластизолей и устройство прессформ, применяемых при этом. В. Иоффе

52057. Основы теории шприцевания полиэтилена. Часть I, II. Маддок (Fundamental mechanisms in polyethylene extrusion — Part I, II. Maddock B. H.), SPE Journal, 1956, 12, № 10, 49—51; № 11, 50—52, Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 3, 281—282, 284—286 (англ.)

I. Производительность червячного пресса при переработке полиэтилена на профильные изделия выражается ур-нием $Q = \alpha N - \beta \cdot \eta^{-1} \cdot P$, где αN — кол-во материала, захватываемое червяком (Ч) при поступательном движении его вперед, $\beta \cdot \eta^{-1} \cdot P$ — кол-во материала, возвращающегося назад, N — число оборотов Ч; P — давление на выходе из Ч; η — вязкость смолы; α и β — коэф., зависящие от размеров Ч, и определяющиеся по ур-ниям: $\alpha = {}^1/_2 \pi D h S \cdot \cos^2\Phi$; $\beta = h^3 S \cdot \sin\Phi\cos\Phi / 12L$, где D — диаметр Ч; h — высота профиля резьбы Ч; Φ — угол подъема винтовой линии; L — длина Ч; S — ширина канала между витками. Течение материала через мундштук (М) выражается ур-нием $Q = \Delta P / K\eta$, где ΔP — падение давления в М; η — вязкость смолы; K — коэф. сопротивления, выраженный: для круглого М $K = 128\ (L + 4D) / 4\ D^4$; для щелевого М $K = 12\ L/W \cdot t^3$; для трубчатого М $K = 12L/Cmt^3$, где D — диаметр круглого М; L — длина канала М; W — ширина щелевого М; t — высота щелевого М или толщина стенки трубы, оформляемой трубчатым М; Cm — средняя длина окружности трубчатого М. Приведены графики, иллюстрирующие эти ур-ния, напр.: 1) зависимость между давлением перед М и его производительностью и 2) зависимость между давлением за Ч и производительностью Ч и др. Кривые графиков при наложении друг на друга, пересекаются в точках, являющихся характеристикой червячного пресса; эти точки определяют производительность червячного пресса в зависимости от давления после Ч (перед М).

II. Приведены графики: 1) зависимости между т-рой смолы и производительностью; 2) зависимости между вязкостью смолы и производительностью; 3) влияния на т-ру: сопротивления мундштука; вязкости; давления; затраты энергии; 4) влияния давления на затрату энергии; 5) влияния т-ры цилиндра на т-ру смолы; 6) влияния т-ры цилиндра на затрату механич. энергии. Е. Хургин

52058. Определение вязкости пластмасс, перерабатываемых в червячных прессах. Сакетт (Viscosity data for extruder flow equations. Sackett Robert D.), SPE Journal, 1956, 12, № 10, 32—36 (англ.)

Приведено ур-ние производительности червячного пресса (ПЧП) в предположении, что в дозирующей части пресса материал находится в изотермич. условиях. Все величины, входящие в это ур-ние, легко определять, кроме значения вязкости (В). Так как В зависит от градиента сдвига и в применявшихся до сих пор для определения В приборах величина сдвига фактически была ниже, чем в самом червячном прессе, то эти определения были неточны. Описан метод определения В и температурного коэф. В с применением для этого не обычных вискозиметров, а самого червячного пресса. Он основан на следующих предпосылках: 1) ур-ние ПЧП считается правильным; 2) все величины, входящие в ур-ние, точно определены, кроме значения В; 3) определяется производительность пресса при разных т-рах и на основании ур-ния подсчитывается В пластмассы; 4) на основании данных В при низких т-рах подсчитывается температурный коэф. В. Приведены графики и выражения для В и коэф. В для разных термопластич. материалов. Этот метод не претендует на очень большую точность для действительных условий шприцевания (так как в основу метода положены изотермич. условия в дозирующей части пресса и ньютоновский характер жидкости, что не соответствует действительности), однако полученные по этому методу значения В могут быть применены для более или менее точного подсчета ПЧП. Е. Хургин

52059. Коэффициент текучести термопластических материалов при нагревании. Сакураути, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 3, 24—28 (японск.)

Изучали применение коэф. текучести (КТ) различных марок полистирола для выбора режима литья и влияние т-ры мундштука машины для литья под давлением и других факторов на КТ. Приведен КТ

для полистирола марок «Styron 475 H-33», «Koppers Polystyren № 81, MC-409, MC-309» и др. В. Иоффе

52060. **Контроль давления на литьевых машинах.** Бейер (Pressure control for injection molding machines. Beyer C. E.), Plastics Technol., 1957, 3, № 6, 459—462, 480 (англ.)

Для контроля давления (Д) можно применять систему, состоящую из прибора, измеряющего Д, установленного в форме (Ф), регистрирующего прибора с пневматич. контролем и предохранительного клапана, работающего от воздуха и соединенного с гидравлич. линией инжекционного цилиндра. Кроме того, возможна установка термопары в Ф и автоматич. компенсация времени при измерении т-ры материала в цилиндре. Прибор контроля Д можно разместить в полости Ф, во вспомогательной полости или литниках и в сопле. Опытные данные показывают, что эффективный контроль Д дает возможность контролировать полностью или частично шесть переменных; питание гранулами, прерванный цикл, изменения в материале, т-ру материала, время цикла и т-ру Ф. Отлитые детали имели более однородный вес: отклонения в весе составляли при автоматич. контроле ± 0,07%, при весовой дозировке ± 0,11% и объемной ± 0,13%. Отмечено, что степень контроля зависит от условий формования, расположения датчика Д и выбранной системы контроля. В. Лапшин

52061. **Химические и физические вопросы при производстве и формовании листовых и пленочных термопластов.** Мориц, Эвальд (Chemische und physikalische Fragen bei der Herstellung und Verformung thermoplastischer Kunststoff-Platten und Folien. Moritz Helmut, Ewald R.), Kunststoffe, 1956, 46, № 5, 195—198 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Надежная колич. оценка формовочных свойств термопластов дана с помощью метода свободных крутильных колебаний. Полезные сведения дает также испытание на растяжение в высокоэластич. состоянии. Рассмотрены физ. и технич. проблемы формования термопластов. Л. Песин

52062. **Материалы для вакуумного формования.** Грир (Materials for vacuum forming. Greer K. R.), Trans. and J. Plast. Inst., 1957, 25, № 59, 69—74 (англ.)

Для вакуумного формования применяют жесткий поливинилхлорид (I), ацетилцеллюлозу (II), полиметилметакрилат (III) и модифицированные полистиролы (МП). Отмечено, что I и III могут давать удлинение до 400%, которое достигается при значительных усилиях; МП и II формуются при незначительных усилиях. Максим. вытяжка достигается для I при 90°, II при 120—130°, III и МП при 140—150°. Наилучшими для формования являются МП, имеющие хорошую прочность к удару и достаточную теплостойкость. В. Лапшин

52063. **Температуроустойчивые слоистые стеклопластики.** Хаген (Temperaturbeständige Glasfaser-Schichtstoffe. Hagen Harro), Kunststoffe, 1957, 47, № 9, 536—539 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вопрос получения теплостойких и легких материалов имеет очень большое значение для современной авиационной и ракетной техники. Дан обзор последних работ о температуроустойчивости стеклопластиков (СП) до 200°, в области 200—400° и при более высоких т-рах на основе полиэфирных, меламиновых, силиконовых, эпоксидных и фенольных смол; характеристика основных свойств каждой из этих смол; возможность кратковременного применения СП при сверхвысоких т-рах (до 5000°); устойчивость СП при переменном воздействии т-ры и влажности; возможность повышения термич. свойств СП путем радиоактивного облучения; опыты по замене стекловолокна асбестом. Освещен также вопрос о применении СП для защиты от теплового излучения в высокотемпературных процессах (у доменных и плавильных печей). Библ. 32 назв. С. Иофе

52064. **Об адгезии стеклянных тканей к полиэфирным смолам.** Хинц, Золов (Über die Haftfestigkeit eingebetter Glasseidengewebe an Polyesterharzen. Hinz Wilhelm, Solow Gerhard), Silikattechnik, 1957, 8, № 5, 178—185 (нем.; рез. русск., англ.)

Механическая прочность стеклопластиков определяется в значительной мере степенью адгезии (А) стекловолокна (СВ) к связующим (С). В связи с этим проводили исследования для выяснения характера процессов, протекающих на пограничной поверхности между стеклянной тканью (СТ) и С, при этом брали СТ одинакового переплетения, изготовленные из нитей одинакового номера, но отличавшиеся по состоянию поверхности и по хим. составу. СТ закладывали в ненасыщ. полиэфирную смолу (I), а в отдельных случаях — в минер. С. Исследования показали, что обычные замасливатели (З) или З, приготовленные на основе катионоактивных смол, не дают никакого улучшения А стеклоткани к I; лишь катионоактивные соединения в виде пленок на основе эпоксидных смол несколько улучшают А при воздействии влаги. Хим. связи основной валентности между СВ и I, образовавшиеся при применении ненасыщ. соединений хлорсилана, резко повышают А даже в случае СВ с большим содержанием щелочей и капиллярной влажностью. «Обезжиренное» малощел. СВ показывает при нормальных условиях лучшую А, чем СВ с повышенным содержанием щелочей; капиллярная влажность понижает А в обоих случаях. Отмечено, что необходимо разрабатывать новые виды З, которые обладали бы одинаково сильной А к СВ и I, что устранило бы необходимость удаления З. Приведены соображения о механизме хим. р-ций, обусловливающих А СТ к I, графич. материал величин А различных смол и других в-в к стеклянным тканям, а также изготовление образцов и определение степени А. С. Иофе

52065. **Формовочные композиции на основе фенольных смол и стеклянного волокна.** Файна (The new phenolic glass fibre moulding compounds. Fina Paul E.), Reinforced Plast., 1957, 1, № 8, 20—22 (англ.)

В 1955 г. разработаны фенольные смолы (4 типа) специально для прессования стеклопластиков (СП) при низких давлениях. Новые формовочные композиции (ФК) выпускаются со стеклянной ровницей различной длины и в виде гранул для автоматич. прессования. Технология формования ФК на основе фенольных смол: предварительный нагрев материала 5—20 мин. при 127°; давление при стандартном прессовании 140—210 *кГ/см²*, при низком давл. 14—56 *кГ/см²*, при трансферном прессовании обычно применяют в 3—4 раза большее давление, чем при стандартном; отверждение производят примерно с такой же скоростью, как и для полиэфирных смол. Теплостойкие типы СП на основе фенольных смол подвергают последующему запеканию; показано, что после этого СП выдерживают 3870° в течение 45 сек., 1650° в течение 5 мин. и 316° неопределенно долгое время. Приведены принципы конструирования и возможные виды изделий из ФК на основе фенольных смол. Дана сравнительная оценка физ. (теплостойкость, т-ра деформации, усадка, огнестойкость, водопоглощение, жизнеспособность), механич. (постоянство размеров, твердость, истирание, прочность на удар, старение), электрич. (дугостойкость, пробивное напряжение, коэф. мощности) и хим. свойств (устойчивость к метилэтилкетону, толуолу, р-рам серной к-ты и

едкого натра) СП на основе фенольных и полиэфирных смол. С. Иофе

52066. **Формование армированных стеклопластиков в автоклаве. Мартин** (Autoclave moulding of reinforced plastics. Martin H. P.), Reinforced Plast., 1957, 2, № 1, 8—10 (англ.)

Применение автоклава (А) при формовании крупногабаритных изделий из армированных стеклопластиков (СП) дает значительные преимущества по сравнению с прессованием в разъемных прессформах. Физ.-мех. свойства фенольного асбопластика (Дюрестос), формованного в вакууме, автоклаве и разъемных прессформах, равны соответственно (в *кГ/см²*): давление при отверждении 1,0, 7,0 и 35; предел прочности на растяжение 700, 1960, 2030; модуль упругости — $0{,}126 \times 10^6$, $0{,}217 \times 10^6$ и $0{,}231 \times 10^6$; уд. в. 1,20, 1,55 и 1,75 *г/см³*. Рабочее давление в А достигает 7 *кГ/см²*. Размеры А: длина 1,5—9,0 *м*, диам. 1,2—3,0 *м*. Рекомендуется несколько заглублять А в полу цеха с тем, чтобы можно было загружать и выгружать формуемые изделия по рельсовому пути. Приведены указания по устройству А и по технологии формования в нем СП и асбопластиков на основе фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол. В последнее время А широко применяют для произ-ва при низких давлениях радиолокационных отражателей из СП, включая параболич. отражатели размером 457×1067 *мм*, параболоидные отражатели размером 1829×1219 *мм* и другие крупногабаритные изделия; при этом получена значительная экономия в весе и соблюдены требуемые допуски. С. Иофе

52067. **Действие воды и атмосферных факторов на полиэфирные стеклопластики. Путти** (Comportamento dei laminati poliestere e mat di vetro all'azione dell'acqua e degli agenti atmosterici. Putti G.), Materie plast., 1956, 22, № 5, 391—393 (итал.)

Прочность на изгиб полиэфирных пластиков при выдержке в пресной и морской воде, а также при наружной экспозиции понижалась в первые 1—2 месяца и далее оставалась на постоянном уровне в течение 15 месяцев; падение прочности было значительно большим при выдержке в воде, чем при атмосферной экспозиции, и составляло при содержании стеклонаполнителя в пластике 41—45% $^1/_3$ исходной величины, а при содержании 30—35% было $\leqslant$20%. См. РЖХим, 1957, 39285. Л. Песин

52068. **Предварительно напряженные стеклопластики. Голдфейн** (Prestressed reinforced plastics. Goldfein S.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 8, 151—152, 154, 156, 158—159, 162—165, 265, 268 (англ.)

Предварительно напряженные стеклопластики получали пропиткой полиэфирной смолой в форме стекловолокна, наружные слои которого растягивали, а в направлении, перпендикулярном к слоям, прилагали давление, после чего пакет нагревали до отверждения, охлаждали до т-ры $\sim 20°$, снимали растягивающее усилие, вынимали лист из формы. Прочность на изгиб в направлении предварительного напряжения возрастает пропорционально степени напряжения, составлявшей до 50% от предельной нагрузки; максим. увеличение прочности на изгиб составляло 68%. Жесткость возрастала в среднем на 47%; прочность на растяжение и на сдвиг изменялись мало; прочность на сжатие снижалась на 2—14%; прочность на удар повышалась на 8%. В перпендукулярном направлении все механич. свойства понижались на 2—33%, за исключением прочности на удар, которая увеличивалась на 12%. После старения предварительно напряженных пластиков в течение 7—19 месяцев сохранялось лишь $^2/_3$ первоначального прироста прочности. С. Иофе

52069. **Армированные стеклопластики для кузовов автомашин. Аллен** (Reinforced plastics for commercial vehicle bodies. Allen G., Langford), Adhesives and Resins, 1957, 5, № 5, 58—62 (англ.)

Около 90% всех кузовов автомашин из армированных стеклопластиков (АСП) на основе полиэфирных смол изготовляют по способу мокрой выкладки на формах из стали, алюминия или из того же АСП. Особое внимание уделяется при этом тщательной очистке и полировке поверхности формы. Отношение стекла к смоле (по весу) должно составлять 1 : 2,5 — в случае применения неориентированных матов и 1 : 1 — для стеклотканей. Смолу наносят пульверизаторами. Процесс отверждения смолы ускоряется нагреванием (паровым отоплением или ИК-лампами) до 70°. Стоимость панелей из АСП при серийном произ-ве в 2 раза дешевле и они на $^1/_3$ легче, чем панели из алюминия. Приведены сравнительные данные о стоимости и весе отдельных частей кузова автобуса, изготовленных из АСП и алюминия. Из АСП изготовляют кабины и шасси бензовозов и прицепы к автомашинам, а также просвечивающий верх кузова, крылья, ступеньки, дверцы и т. п. С. Иофе

52070. **Применение теплостойких слоистых пластиков в самолетостроении. Шепард** (Värmeresistenta plastlaminat inom flygindustrin. Shephard L. S.), Plastvärlden, 1957, 7, № 6, 247, 249—250, 252, 255—256 (шведск.)

Полиэфирные стеклопластики (ПС) на основе ненасыщ. полиэфирных смол с триаллилцлануратом формуют и отверждают обычно при $\sim 100°$. Последующая термич. обработка (250—260°, 24 часа) повышает предел прочности на изгиб (ППИ) ПС на $\sim 30\%$. У ПС на стеклоткани сатинового переплетения ППИ (*кГ/мм²*) при 20° 28 и 35, при 150° 21 и 28,7, при 260° 16,8 и 23; после 200 час. выдержки при 150° ППИ, определяемый при 150°, повышается и доходит до 33 *кГ/мм²*; длительная выдержка при 260° понижает ППИ, но даже после 200 час. пребывания при 260° ППИ при 200° остается равным ~ 10 *кГ/мм²*. Предельная т-ра эксплуатации ПС $\sim 240°$. Фенольные стеклопластики (ФС) отверждают 30—40 мин. при 150°, последующая термич. обработка ФС при 150° несколько увеличивает ППИ ФС; ППИ (*кГ/мм²*) для ФС при 20° 39 и 39, при 150° 35 и 37,5, при 240° 30 и 34,5. Допустимая т-ра эксплуатации ФС $\sim 200°$ (длительное воздействие). В последнее время получают распространение в качестве теплостойких материалов кремнийорганич. стеклопластики. Л. Песин

52071. **Армированные стеклопластики в химическом производстве. Стивенс** (Glass reinforced plastics in chemical plant. Stephens D. S.), Chem. Age, 1957, 78, № 1994, 505, 508 (англ.)

В хим. произ-вах можно применять армированные стеклопластики (АСП) для изготовления вентиляционных каналов, трубопроводов, подвесных резервуаров, спец. легких конструкций и сосудов, цистерн и контейнеров, сборников, плит и рам для фильтр-прессов, сушильных противней и поддонов, вагонеток для агрессивных материалов и др. Для широкого внедрения АСП в хим. пром-сть необходимо разработать новые виды хим. устойчивых и теплостойких смол и стекловолокна, а также механизировать процессы изготовления АСП. С. Иофе

52072. **Сверхпрочные армированные пленки из пластмасс. Бьоркстен** (Extreme strength reinforced plastic films. Bjorksten Johan), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 9, 27—28, 63 (англ.)

Путем армирования пленок слабо скрученными нитями из дакрона или нейлона получены армированные пластмассовые пленки (АПП). АПП выпускались на опытной установке с 1955 г., а в настоящее время подготовлено к пуску промышленное предприятие. АПП — нетканые материалы, очень прочные на раз-

рыв и продавливание. Они изготовляются на основе любой пластмассовой пленки (полиэтиленовой, полиэфирной, поливинилхлоридной, сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом). Полиэтилен, пигментированный сажей, в сочетании с пленкой майлар дает пленку, обладающую весьма высокой погодоустойчивостью. Пленки армируют нитями, обычно в 1100 денье, переплетенными в виде прямоугольников, треугольников или шестиугольников. В качестве клеящего в-ва применяют материал типа резинового клея. Для повышения прочности АПП на раздир применяли вклеенные между двумя пленками длинные, короткие и штапельные синтетич. и стеклянные волокна. Кратко описана технология изготовления АПП. После выдерживания АПП в течение нескольких часов при —54° не наблюдали ни хрупкости, ни потери гибкости. Приведены механич. характеристики отдельных видов АПП, а также данные о везерометрич. испытаниях неармированных пленок и результаты испытаний парашютов из АПП. Указаны возможные области применения АПП (алюминированные материалы для радарных установок и метереолог. шаров, палаточные ткани и др.). С. Иофе

52073. **Вырубка при комнатной температуре слоистых пластиков, изготовленных на основе фенольных смол. Йокояма, Йоконо** (Yokoyama Ryoji, Yokono Haruki), Хитати кёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, **1957**, **39**, № 3, 79—87 (японск.)

Описаны физ.-мех. свойства слоистых пластиков марок LP-47N, -48N, -49N, вырубку которых проводили при ~20° и LP-44N при повышенной т-ре. Рассмотрены физ.-мех. и электрич. свойства изготовленных изделий. В. Иоффе

52074. **Пенопласты на основе поливинилхлорида. Мак-Лейн** (Cellular vinyl foams. McLain W. G.), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 7, 41—44 (англ.)

Описаны способы произ-ва и свойства пеноматериалов на основе поливинилхлорида марки «Geon 121». Приведены марки газообразующих агентов и основные рецептуры композиций. Для получения изделий высотой до 15 *см* и шириной 137 *см* расплавление композиции производится в поле высокой частоты. Расширяется применение пенопластов в произ-вах изоляционных средств, мебели (диваны в метро и других видах траспорта, обивочные материалы для отделки автомашин, маты и т. д.). Объем произ-ва в 1955 г. 2000 *т*, в 1960 г. предполагается ~110 000 *т* пенопластов на основе поливинилхлоридов и полиуретанов. Л. Чернина

52075 **Успехи в применении пластмасс. Стерн** (Developments in the use of plastics. Stern H. J.), Mod. Refrig., 1957, **60**, № 714, 362—366 (англ.)

Обзор свойств изоляционных материалов, применяемых в холодильной технике: пенополистирола («полизот»), микропористого эбонита («оназот»), пенополиуретанов («мольтопрен» и «фолаг»), и клеев для их крепления. Отмечено, что основным конструкционным пластиком в современных домашних холодильниках является листовой высокопрочный полистирол, из которого изготовляют двери и обкладку холодильников высотой 914, шириной 558 и глубиной 425 *мм* (вместо полистирола можно применять листовой жесткий поливинилхлоридный пластик). Л. П.

52076. **Ионообменные смолы. Ода Йосихира**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 11, 812—815 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 20 назв. М. С.

52077. **Склеивание прозрачных пленок. Тейлор** (Evaluation and testing of adhesives for transparent films. Taylor Albert S.), Package Engng, 1957, **2**, № 8, 26—30, 49, 57 (англ.)

Обзорная статья по методам склейки пленки «майлар», целлофана и ацетилцеллюлозной пленки при изготовлении мешков и пакетов, а также методам приклейки пленки «майлар» к Al, стали, полистирольным и поливиниловым пластикам. Приведены методики испытания прочности склеек в разных условиях эксплуатации. Рецептура клеев не приведена. Л. Песин

52078. **Клеи для древесины. Милс** (Modern wood glues. Mills J. A.), J. Soc. Licensed Aircraft Engrs, 1955, 4, № 6, 12—14 (англ.)

52079. **Эмульсионные клеи на основе поливинилхлоридной смолы для склеивания древесины. Олсон, Бломкуист** (Polyvinyil-resin emulsion woodworking glues. Olson W. Z., Blomquist R. F.), Forest Prod. J., **1955**, **5**, № 4, 219—226 (англ.)

52080. **Стойкость клеев для фанеры в условиях тропиков. Карратерс, Хадсон** (The durability of plywood adhesives in the tropics. Carruthers J. F. S., Hudson R. W.), Wood, 1955, **20**, № 11, 424—426 (англ.)

52081. **Об эпоксидных смолах. 6. Применение эпоксидных смол в технике склеивания. Шефер, Ян** (Über Epoxydharze. 6 Mitt. Über die Anwendung der Epoxydharze in der Klebetechnik). Schäfer W., Jahn H.), Fertigungstechink, 1956, 6, № 6, 243—249; № 7, 303—307; № 12, 544—552, 562 (нем.)

I. Обзор различных методов соединения металлов, требований к клеям для металлов, типов клеев для металлов и методов испытаний. Библ. 44 назв.

II. Продолжение обзора методов испытаний клеевых швов.

III. Обзор строения и свойств эпоксидных смол, отвердителей для них и методов склейки ими металлов. Дана характеристика эпоксидных смол, разработанных Академией наук ГДР, и показано применение их для склейки металлов и для устранения пороков чугунного литья. Сообщ. 5 см. РЖХим, 1957, 67495 Л. Песин

52082. **Применение эпоксиклеев для соединения труб. Фарр** (Epoxy adhesive speeds pipe joining without rejects. Farr Forrest), Brick and Clay Rec., 1957, **131**, № 1, 48—49 (англ.)

Эпоксиклеи (на основе смолы «Epon 828») успешно применены для соединения фиттингов (отводов, тройников и т. п.) с керамиковыми трубами, используемыми для канализации щел. и кислых сбросных вод. С помощью эпоксидных клеев ускоряется монтаж керамиковых трубопроводов, отсутствует брак и сокращается на ~20% расход рабочей силы. Л. Песин

52083. **Об испытании фенольных клеев холодного отверждения. Хинц** (Über Versuche mit kalthärtenden Phenolharzleimen. Hinz G.), Plaste und Kautschuk, 1957, **4**, № 6, P 9 (нем.)

При сравнительных испытаниях выпускаемых в ГДР фенольных клеев холодного отверждения L37/56, применяемого в самолетостроении, и «пластакола 280», применяемого в судостроении и при изготовлении слоистых древесных пластиков для горной пром-сти, установлено, что в качестве отвердителей для L37/56 может быть применена как *n*-толуолсульфокислота, так и фенолсульфокислота (20% к смоле), прочность клейки древесины «пластаколом 280» (отвердитель 10% *o*-крезолсульфокислоты) выше, чем с L37/56. Л. Песин

52084. **Исследования катализаторов для мочевиноформальдегидных клеев горячего отверждения. Накараи, Цукая** (Nakarai Yuzo, Tsukaya Yutaka), Мокудзай когё, Wood Ind., 1957, **12**, № 125, 17—19 (японск.; рез. англ.)

Найдено, что наиболее пригодны в качестве катализаторов горячего отверждения мочевинных клеев сме-

си гексаметилентетрамина, меламина или мочевины в правильно подобранных соотношениях к NH_4Cl. Смеси, обеспечивают высокую стабильность клеевых составов даже в условиях повышенных т-р рабочих помещений и большую скорость отверждения пакетов фанерного шпона при горячем прессовании, а также высокую прочность на срез получаемой фанеры.

Л. Песин

52085. **Теория и технология применения клеев по металлу.** Брёйне (Science and technology of metal adhesives. Bruyne N. A. de), Sci. News, 1956, № 41, 49—62 (англ.)

Приведены современные представления о природе сил адгезии и принципах подбора клеев по металлу. На примере полиэтилена показано влияние полярных групп на адгезионные свойства материалов. Показаны преимущества клееных конструкций по сравнению с заклепочными в самолетных конструкциях, иллюстрированные 10 фото различных самолетных узлов с клеевыми соединениями.

Л. Песин

52086. **Склеивание легких металлов. Бернерт** (Die Klebung von Leichtmetall. Bernert J.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 1, 43—45 (нем.)

Рассмотрены некоторые способы склеивания легких металлов. Наиболее высокой прочностью, теплостойкостью и пределом выносливости обладают клеевые швы, полученные при применении клея горячего отверждения на основе эпоксидной смолы (Аральдит) или фенольной смолы с добавкой поливинилформаля (Редокс). Отверждение швов производят при 140—190° в течение 20—30 мин. под давл. 4—20 *кГ/см²*. Рассмотрено влияние нагрева на механич. свойства дуралюмина. Отмечено, что нагревание деформированных Al — Cu — Mg-сплавов в течение 32—48 час. при 160° почти не отражается на пределе прочности и склонности к межкристаллитной коррозии супердуралюмина. При холодном отверждении может быть использован режим, предусматривающий нагрев швов в продолжение 16 час. при 100°. Образующаяся на поверхности Al-сплавов в результате анодирования по способу Элоксаль окисная пленка обладает защитными свойствами и способностью прочно соединяться с клеем.

Е. Зарецкий

52087. **Сшитый полистирол как конструкционный материал для электротехники. Мертенс, Каннеблей** (Vernetztes Polystyrol als Werkstoff für die Elektrotechnik. Mertens W., Kanneble y G.), Kunststoffe, 1957, 47, № 9, 530—533 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При сшивании полистирола (I), напр., дивинилбензолом I повышает теплостойкость по Мартенсу (от 70° для несшитого до 97 — 102° при 5% поперечных мостиков на 100 ед. мономера), уменьшает склонность к образованию трещин, теряет свою термопластичность, не растворяется, но лишь ограниченно набухает в органич. р-рителях. Слабо сшитый I способен формоваться под давлением (I со степенью сшивания 5% формуется при 130—150°), сохраняя при охлаждении приданную ему форму. Сшитый I обрабатывается на токарном станке и другими методами механич. обработки. Применяется во многих областях и в особенности в области ВЧ- и УВЧ-техники. Опыты по сшиванию I путем облучения не дали положительных результатов, так как не достигнута требуемая степень сшивания и, кроме того, богатое энергией облучение приводит к деструкции материала и ухудшению его свойств.

С. Шишкин

52088. **«Kel-F» 500 — новый фторуглеродный изоляционный материал для проводов. Джупа** («Kel-F» 500, a new fluorocarbon wire insulating material. Jupa Jiles A.), Wire and Wire Prod., 1957, 32, № 7, 785—786, 817—818 (англ.)

«Kel-F» 500 — политетрафторэтилен выпускается двух марок: 500-F — более эластичный и рекомендуемый для изоляции (И) проводов и кабелей, в частности, в военной технике и 500-R — более жесткий и применяемый там, где требуется бо́льшая твердость при повышенных т-рах. Оба эти материала не содержат каких-либо модифицирующих агентов, пластификаторов и т. д. Провода, изолированные материалом 500-F, подвергали длительному термич. старению и периодически определяли электрич. прочность И. При этом оказалось, что в результате пятимесячного старения при 150° пробивное напряжение И почти не изменилось, за тот же срок при 175° понизилась в 2,6 раза. Проведенные исследования показали, что 500-F сохраняет те же весьма высокие свойства (химстойкость, морозостойкость, электроизоляционные свойства, влагостойкость, механич. и физич. характеристики и стойкость к истиранию), что и применяющиеся в настоящее время «Kel-F» марок 270 и 300, но отличается от них более высокой стойкостью к длительному термич. старению (150 и 170°), большей эластичностью и повышенной стойкостью к α- и β-излучением. Подробно описаны техника нанесения «Kel-F» 500 на провода, оборудование и схема технологич. процесса.

С. Шишкин

52089. **Применение эпоксидных смол в электротехнической промышленности и промышленности средств связи. III. Киёно**, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 43—48 (японск.)

Описаны физ. и электрич. свойства смолы «Эпикот 828», совмещенной с тиоколом, а также применение новых отвердителей, напр. ангидрида 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-5-гептен-2,3-дикарбоновой к-ты, значительно повышающего теплостойкость эпоксидных смол. Рассмотрено применение эпоксисмол для изготовления изоляционных покрытий для проводов и указаны диэлектрич. свойства покрытий. См. РЖХим, 1958, 3057.

В. Иоффе

52090. **Заливочные эпоксидные смолы для слаботочной электротехники. Гуго** (Epoxydové zalévací pryskyřice pro slaboproudou elektrotechniku. Hugo Jiří), Slaboproudý obzor, 1956, 17, № 8, 447—452 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

В Чехословакии разработаны заливочные эпоксидные компаунды, УПОН 2100 В (I) и УПОН 2200 S (II). I и II — относительно низковязкие композиции, состоящие из эпоксидной смолы и реакционноспособного р-рителя (мономерного в-ва, содержащего виниловую группу). Отверждение I (начальная вязкость 300—700 *спуаз*) и II (1000—1800 *спуаз*) производят при 20—50° в присутствии 8% отвердителя и 0,4% ускорителя отверждения. Процесс носит отчетливо выраженный экзотермич. характер. Введение наполнителя (кварцевого песка или слюды), наряду с увеличением уд. теплопроводности, уменьшает также аккумуляцию тепла внутри блока. Приведены физ.-мех. и диэлектрич. свойства I и II, отвержденных при 20° соответственно: уд. ударная вязкость (*кГсм/см²*), 20; 30, предел прочности (*кГ/см²*) при статич. изгибе 420; 620, при растяжении 260; 280, при сжатии 490; 710, модуль упругости (*кГ/см²*) 20000; 38000, твердость по Бринеллю (*кГ/мм²*) ~ 16; ~ 16, теплостойкость по Мартенсу 52°; 57°, по Вика 70°; 78°, электрич. прочность (*кв/мм* 20°) 17,2; 18,5 уд. поверхностное сопротивление (*ом*) $3{,}7 \cdot 10^{12}$; $4{,}2 \cdot 10^{12}$, после 24 час выдержки в воде $2{,}1 \cdot 10^{11}$; $4 \cdot 10^{11}$. I и II по сравнению с эпоксидно-полиэфирными компаундами имеют меньшую усадку в процессе отверждения; отливки из I и II, подвергнутые циклич. изменением т-р от — 70° до 120°, трещин не обнаруживают.

Л. Песин

52091. **Пластмассы и электротехническая промышленность. Бриконе** (Le materie plastiche e l'in-

dustria elettrotecnica. Briconi Giancarlo), Ind. ital. elettrotecn., 1957, **10**, № **8**, 275—281 (итал.)

Приведена таблица физ.-мех. и диэлектрич. свойств важнейших пластмасс; обзор изделий для пром-сти сильных и слабых токов, изготовляемых из фенопластов, меламиновых пластиков, полиэфирных смол, поливинилхлорида, полиэтилена, полистирола и полимеров фторэтиленов. Л. Песин

52092. **Новый тип лабораторного пресса для исследования пластмасс. Гольденберг, Роткопф** (Un nou tip de presă de laborator pentru studiul materialelor plastice. Goldenberg N., Botkopf L.), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 718—720 (рум.)

Описан разработанный в РНР универсальный лабор. пресс для переработки пластмасс методом прессования, вакуумного формования, пресслитья, литья под давлением, непрерывного выдавливания, прессования пакетов для получения слоистых материалов, вырубки, горячего или холодного штампования, а также пригодного для определения текучести. Л. Песин

52093. **Высокочастотная сварка жесткого поливинилхлорида. Хартунг** (Das Hochfrequenzschweißen von Hart-PVC. Hartung G.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 8, 289—296 (нем.)

На время ВЧ-сварки (С) жесткого поливинилхлорида большое влияние оказывает толщина материала. Кривые прочности на растяжение в зависимости от времени С показывают ясно выраженный максимум и дают возможность установить наилучшее время С. Давление и длина нахлестки не оказывают заметного влияния на прочность шва (Ш). Более точно время С можно определять в зависимости от анодного тока генератора. Последнее дает возможность разработать автоматич. выравнивание времени С в зависимости от колебаний толщины. Уд. ударная вязкость соединения при С понижается из-за образования вдоль Ш очень тонких насечек вследствие недостаточного прогрева. При изменении формы электродов (Э) получают при С вздутия, на которых расположены эти насечки и которые могут обрабатываться, что приводит к повышению **уд. ударной вязкости.** При прокладывании мягкого поливинилхлорида между местами соприкосновения свариваемость улучшается и влияние времени С на прочность Ш менее заметно. Ш большой длины могут свариваться через последовательную С при применении Э обычной длины. Но в этом случае для предупреждения перегрева Э на конце снабжены стеклянным клином. В качестве примера описана С ящиков. В. Лапшин

52094 К. **Технология синтетических пластических масс. Барг Э. И. Перев. с русск.** (Tehnologia maselor plastice sintetice Barg E. I., Trad. din limba rusă. Bucureşti. Ed. tehn., 1957, 611 p., il., 38 lei) (рум.) См. РЖХим, 1955, 56800.

52095 Д. **Исследование в области старения поливинилхлоридных пластикатов под воздействием световой энергии. Татевосьян Г. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958.

52096 Д. **Алкоголиз поливинилацетата в присутствии ряда катионообменных смол и сульфокислот. Фрейдлин Г. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

52097 П. **Способ полимеризации газообразных олефинов с образованием твердых полимеров** (Procédé perfectionné pour la préparation d'un produit hydrocarburé normalement solide) [Standard Oil Co.]. Франц. пат. 1112445, 14.03.56

Этилен, пропилен или их смеси полимеризуют в присутствии щел. металла (Na, Li) и катализатора — окиси металла VIa группы (Mo, Cr, W), при 75—325° (230—275°) и давл. 14—70 *ат.* Полимеризацию можно также проводить в р-ре (2—10 вес. %) в жидком. насыщ. или моноциклич. ароматич. углеводороде, напр., в бензоле или (при наличии пропилена) в декалине. Полученный полимер отделяют от реакционной смеси. Окись Mo, Cr или W может иметь носитель — трудно восстанавливаемую окись металла, напр. γ-Al_2O_3. Перед применением окись металла частично восстанавливают до средней валентности металла 2—5,5. Соотношение Na : MoO_3 = 0,001—10. Для ускорения начала р-ции в олефин можно добавлять небольшое кол-во H_2. По описанному способу получают полиэтилен с плотностью 0,95—0,99 и уд. вязкостью 0,13—1,1 (для р-ра 1,25 *г* полимера в 100 *мл* ксилола при 110°). Присутствие щел. металла активирует катализатор, увеличивает срок его службы и повышает выход полимера на 1 ч. катализатора. А. Равикович

52098 П. **Процесс ионной полимеризации при низких температурах. Эрчак, Блейзек** (Low temperature polymerization process and composition. Erchak Michael, Jr, Blazek Robert J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2775579, 25.12.56

Процесс полимеризации и сополимеризации различных ненасыщ. мономеров при низких т-рах с использованием катализатора, который инициирует процесс и поддерживает высокую скорость полимеризации, состоит в том, что мономер (напр., акрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, акрилат Ca, винилиденхлорид, стирол и др.) диспергируют в воде и полимеризуют в дисперсии, состоящей из: а) названного мономера, имеющего конечную метиленовую группу, соединенную двойной связью с атомом C, связанным с электроотрицательной группой (напр., метокси-, этокси- или ацетоксигруппой), б) гипохлорита Na в таком кол-ве, чтобы конц-ия OCl′ составляла 0,02—2 мол.% на 100 молей мономера, в) р-ра водн. NH_3 в таком кол-ве, чтобы конц-ия NH_4^+ составляла 0,3—30 мол.% на 100 молей мономера, г) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в таком кол-ве, чтобы мол. отношение соли Cu к мол. кол-ву NH_3 было $\geqslant 1:400$ и $\leqslant 1:10$, д) соли аммония в таком кол-ве, чтобы конц-ия NH_4^+ составляла 0,03—3 мол.% на 100 молей мономера. Дисперсии, в которых отношение воды к мономеру составляет $\geqslant 2:1$ и $\leqslant 10:1$ по весу, полимеризуются при 10—40°, при наличии незначительного индукционного периода. Напр., смесь (в ч.) 1200 воды, 300 акрилонитрила, 5 NH_4Cl, 10 28%-ного р-ра NH_3, в воде и 2 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ перемешивают при $\sim$20° с 10 гипохлорита Na, растворенного в воде. Полимеризация начинается через несколько минут и через 1 час $\sim$ 75% акрилонитрила выпадает в виде твердого полимера. Полимер отфильтровывают, промывают дистил. водой, метанолом, после чего сушат при 55° до постоянного веса. В. Волков

52099 П. **Меркаптиды металлов как сенсибилизаторы в процессе фотополимеризации. Керн** (Metal mercaptides photosensitizers in photopolymerization. Kern Roland J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2738319, 13.03.56

При фотополимеризации винилиденовых соединений, имеющих группу $CH_2{=}C{<}$, активированную соседней отрицательной группой типа карбонильной, нитрильной, группами —C≡C—, —O—, ароматич. ядром или атомами галогена (напр., винилацетата, акрилонитрила, метилметакрилата, стирола) под действием УФ-света с длиной волны 2000—4000 А, применяют в качестве фотосенсибилизаторов малые кол-ва

(<1 вес.%) меркаптидов Hg, Pb, Ag, Zn, не содержащих в качестве заместителей NO_2-, OH- и первичных NH_2-групп при ароматич. атоме С. В частности, применяют фенилмеркаптид Hg и другие производные замещ. фенилмеркаптанов. Напр., 0,02 *г* фенилмеркаптида Hg и 20 *мл* акрилонитрила полимеризуют в атмосфере N_2 в ампуле из пирекса, которую освещают 1 час на расстоянии 25—50 *мм* лампой УФ-света GEB-H-4. Осаждают белоснежный полимер, промывают его метанолом и сушат. Выход полимера 32%. Металлич. Hg, полученную при разложении фенилмеркаптида Hg, отделяют от реакционной смеси.

Ю. Васильев

52100 П. Получение фторсодержащих полимеров (Procédé de préparation de polymères fluorés) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1113326, 28.03.56.

Фторсодержащие полимеры получают, полимеризуя в газовой среде соответствующие олефины (напр., тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен (I), дифтордихлорэтилен) в присутствии органич. перекисей или их смесей (напр., смеси 50—99% при 80—99% перекиси *трет*-бутила (II) и 1—50% или 1—20% гидроперекиси *трет*-бутила) и хлорированных алифатич. олефинов (напр., тетрахлорэтилена, перхлорпропилена и их смесей). По крайней мере одна из примененных перекисей, взятая отдельно, может не вызывать полимеризации. Кол-ва эффективной перекиси, неэффективной перекиси и хлорированного олефина составляют соответственно (в %): 10—90 (или 40—80), 1—20 (или 1—10) и 89—9 (или 59—19). Р-цию проводят при 130—400° (170—300°), что обеспечивает газообразное состояние мономера. Пары его циркулируют в системе с помощью насоса. Напр., в ток паров I входят по каплям в течение 40 час. 900 вес. ч. р-ра 50% II и 5% гидроперекиси кумола (40%-ной) в тетрахлорэтилене. В смесь добавляют 200 вес. ч. 98—100%-ной HCOOH. Всего вводят в систему 1200 вес. ч. I пр т-ре 200° и скорости циркуляции 300 *л/час*. Получают 2115 вес. ч. коричнево-желтой жидкости, которую перегоняют с паром. Остаток от перегонки промывают сначала водой, затем 5%-ным р-ром Na_2CO_3, 5%-ным р-ром NaOH и вновь водой. При разгонке получают 178 вес. ч. фракции с т. кип. ⩽130° при атмосферном давлении и 42 вес. ч. фракции с т. кип. ⩽ 100°/5 *мм*. Остается 885 ч. маслянистого или воскообразного полимера, что составляет 74% от израсходованного I. Полимер имеет т. кип. 100—250°/5 *мм* и после обработки CoF_3 образует бесцветный продукт с хорошей термич. и хим. стабильностью.

Ю. Васильев

52101 П. Способ получения фторсодержащих полимеров (Composés polymères contenant du fluor et leur procédé de preparation) [Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1095205 31.05.55

Полифторэтилены и полифторэтаны применяют для обработки OH-содержащих полимеров в присутствии щел. катализаторов в водн. среде, при необходимости в присутствии эмульгаторов. Степень этерификации регулируют, изменяя конц-ию щелочи.

В. Пахомов

52102 П. Поливинилацетатные смолы, модифицированные стиролом. Лакман, Уилер (Styrene-modified polyvinyl acetate resins. Lukman John Charles, Wheeler Ora Leon) [Shawinigan Resins Corp.]. Пат. США 2741650, 10.04.56

Модифицированную поливиниловую смолу получают полимеризацией 50—150 ч. смеси 40—15% стирола и 60—85% поливинилацетата в 100 ч. воды в присутствии 0,5—6 ч. водорастворимого гидрофильного коллоида, напр. поливинилового спирта, содержащего 10—35% остаточных ацетатных групп и имеющего вязкость 4%-ного водн. р-ра >4 *спуаз* при 20°. Полимеризацию проводят в присутствии обычных катализаторов при т-ре >80°. Напр., 100 ч. очищ. винилацетата нагревают при т-ре кипения в присутствии 143 ч. воды, 0,3 ч. $NaHCO_3$, 0,03 ч. H_2O_2 и 0,2 ч. поливинилового спирта. Последний содержит 11% остаточных ацетатных групп и в 4%-ном водн. р-ре имеет при 20° вязкость 28 *спуаз*. По прекращении кипения поднимают т-ру выше 80° и медленно добавляют 42,8 ч. стирола и 1 ч. перекиси бензоила. По окончании р-ции смесь охлаждают и отделяют полимер от водн. слоя. Продукт имеет улучшенные механич. свойства.

Ю. Васильев

52103 П. Сополимеры аллилглицидилового эфира и стирола (Allyl glycidyl ether-styrene copolymers) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Австрал. пат. 166197, 15.12.55

Сополимер аллилглицидилового эфира и стирола, содержащий 65—90 вес. % связанного стирола, получают в результате карбоцепной полимеризации.

Ю. Васильев

52104 П. Метоксивинилнафталины и их полимеры. Вильямс (Methoxy vinylnaphthalenes and polymers thereof. Williams Jack L. R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739956, 27.03.56

Изомерные метоксивинилнафталины, напр. 1-метокси-2-винилнафталин (I) и 6-метокси-2-винилнафталин (II) получают пиролизом при 250—600° уксусных эфиров нафтилметилкарбинола. Напр., 30 *г* 6-метокси-2-ацетонафтона растворяют в 175 *мл* CH_3OH, добавляют 2 *г* медно-хромового катализатора и гидрируют в течение 30 мин. при 125° и давл. 215 *кГ/см²*. После окончания гидрирования концентрируют до объема 75 *мл* и осаждают избытком гексана. Выход 6-метокси-2-нафтилметилкарбинола (III) 77% теоретич.; перекристаллизованный из бензола, т. пл. 113,5—114,5°. 23 *г* III смешивают со 100 *мл* уксусного ангидрида и 1 *мл* пиридина и после стояния в течение ночи фракционируют. Выход 6-метокси-2-нафтилметилкарбинолацетата (IV), т. кип. 138—148°/0,3 *мм*, составляет 79,5%; перекристаллизованный из гексана, т. пл. 60—61°. 22 *г* IV смешивают с 50 *мл* бензола и пропускают через пирексовую трубку со стеклянной насадкой при 500—510°. Продукты р-ции промывают от CH_3COOH, отгоняют бензол и перекристаллизовывают из смеси бензола с гексаном. Выход II 36,5%, т. пл. 91—92°. Аналогично получают 1-метокси-2-нафтилметилкарбинол (т. пл. 92—93° из гексана) и I (т. кип. 83—84°/0,3 *мм*). 1 *г* II и 0,01 *г* перекиси бензоила в 5 *мл* диоксана нагревают 2 часа при 100°. Полимер осаждают выливанием р-ра в воду. I при полимеризации в блоке с 1% перекиси бензоила образует твердый прозрачный полимер. Описаны также сополимеры II со стиролом, *n*-метилстиролом, метилакрилатом, акриламидом, акрилонитрилом и 2,5-диацетоксистиролом.

С. Басс

52105 П. Аппаратура для кислой хлоритной отбелки. Пистор (Apparaturen für die saure Chloritbleiche. Pistor Horst) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 953789, 6.12.56

Искусственные смолы из эфиров акриловой или метакриловой к-т или смешанные полиакрилаты применяют в качестве материала для изготовления аппаратуры (особенно сложной: напр., насосов, инструментов и т. п.), а также для футеровки и арматуры. Акриловые смолы устойчивы к кислым р-рам хлорита и ClO_2, достаточно тверды и легко обрабатываются.

М. Александрова

52106 П. Способ получения полимеров акрилонитрила. Хэм (Process of producing polymeric acrylonitrile materials. Ham George E.) [Chemstrand Corp.]. Пат. США 2740773, 3.04.56

Акрилонитрил полимеризуют в водн. среде в присутствии 0,1—2 вес. % растворимых в воде солей щел. металлов или NH_4 и перекисных к-т, содержащих группировку —O—O— (персульфата К) и 5—50 вес.% галогенированных нитрилов ф-лы RCN, где R — моно-, ди- или тригалогензамещ. алкил, содержащий 1—17 атомов С и атомы галогена (Cl, Br, J). В качестве последних применяют хлорацетонитрил, β-хлорпропионитрил, хлорбутиронитрил, хлорвалеронитрил или β, β'-дихлорпропионитрил. Полимеризацию проводят в эмульсии в присутствии эмульгаторов или диспергирующих в-в (стеарата Na, солей сульфированных парафинов или нафталинов и т. д.) и регуляторов (додецилмеркаптана, тиогликолевой к-ты, тиомочевины, CCl_4). Напр., смесь (в ч.) 40 акрилонитрила, 20 α-хлорацетонитрила, 100 воды и 0,4 персульфата К помещают в реактор и полимеризуют в атмосфере N_2 в течение 19,5 час. при 70°. Полимер отфильтровывают, промывают водой и спиртом и высушивают 24 часа при 50°. Высушенный продукт размалывают, повторно промывают спиртом и высушивают. Выход 97%. Полимер имеет улучшенную термостабильность.

Б. Киселев

52107 П. **Способ получения сополимеров винилиденцианида с диолефинами с сопряженными двойными связями.** Гилберт, Миллер (Method for preparing interpolymers of vinylidene cyanide with aliphatic conjugated diolefins. Gilbert Harry, Miller Floyd F.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2740769, 3.04.56

Смесь, содержащую винилиденцианид и диены (1,3-бутадиен, изопрен, пиперилен, 2,3-диметилбутадиен, 1,2-диметилбутадиен или 2-хлорбутадиен), полимеризуют в отсутствие воды и в присутствии 0,002—5% (лучше 1,6—3,2%) органич. тиолов (тиофенола, тионафтола, тиокрезолов, *трет*-бутилтиола) и 0,7—3% (от мономеров) SO_2. Полимеризацию можно проводить при т-ре от —50 до 100°, лучше при ~ 20°. В сополимеризацию можно также вводить стирол. Напр., 10 г бутадиена растворяют в 200 г бензола; смесь 32 *мл* этого р-ра, 7 *мл* бензола, 2 г винилиденцианида, 1,3 *мл* 10%-ного р-ра тиокрезола в бензоле и 1 *мл* р-ра 4,8 г SO_2 в 100 *мл* бензола полимеризуют при 20° в течение 19 час. Выход полимера 90%. Материал используют для изготовления пленок и волокна.

Б. Киселев

52108 П. **Цианпропенфосфонамиды и их полимеры.** Кувер, Дикки (Cyanoprgropene phosphonamides and polymers thereof. Coover Harry W., Jr, Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725371, 29.11.55

Патентуются в-ва общей ф-лы $(R_2N)_2P(O)CH_2C(CN)=CH_2$ и $(R_2N)(OR)P(O)CH_2C(CN)=CH_2$ и получаемые из них полимеры. В ф-лах R—H, незамещ. алкил с 1—4 атомами С или незамещ. фенил. При постепенной перегонке смеси 10,2 г $CH_2=C(CN)CH_2Cl$, 22 г $[(C_2H_5)_2N]_2POC_2H_5$ и 0,1 г гидрохинона с выделением C_2H_5Cl получают $[(C_2H_5)_2N]_2P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 162—165°/0,7 *мм*. Аналогично получают $[(C_3H_7)_2N]_2P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 189 — 193°/0,7 *мм*, и $(CH_3NH)_2P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 171—174°/0,7 *мм*. В присутствии перекиси бензоила мономеры легко полимеризуются, образуя твердые формуемые смолы. При сополимеризации с акрилонитрилом, метилакрилатом, стиролом и метилметакрилатом образуются легко окрашиваемые продукты, пригодные для изготовления гибких пленок. Аналогично можно получать $(C_2H_5O)(CH_3NH)P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 151—154°/0,7 *мм*, $(C_4H_9O)[(C_2H_5)_2N]P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 165—168°/1 *мм* и $(C_6H_5O)[(C_2H_5)_2N]P(O)CH_2C(CN)=CH_2$, т. кип. 164—168°/0,1 *мм*.

Э. Тукачинская

52109 П. **Отверждение эпоксидных смол в присутствии солей металлов и неорганических кислот.** Шрёдер (Procédé de mûrissage de polyépoxydes par des sels métalliques d'acides inorganiques. Schroeder Carl W.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1109462, 30.01.56

Эпоксидная смола, применяемая для обработки тканей и для произ-ва лаков, представляет собой глицидиловый полиэфир многоатомного спирта, имеющего 2—6 OH-групп и 2—8 атомов С в молекуле (напр., эфир глицерина, этиленгликоля, сорбита, маннита и др.). Эфир содержит в среднем 1,1—4 эпоксигруппы в молекуле и имеет мол. в. 170—900; можно также применять продукты р-ции эпихлоргидрина и многоатомного фенола (напр., резорцина, пирокатехина или *бис*фенолов), имеющие 1,1—2 эпоксигруппы в молекуле и мол. в. 300—900. Для отверждения в р-р смолы вводят 0,1—30% (или 1—5%) отвердителя, который представляет собой соль металла, имеющего атомный в. 24—210 (напр., металлов I—IV и VIII группы — Zn, Cu, Fe, Ni, Co и др.), и минер. к-ты общей ф-лы $H_a[(X)_w(Z)_y]$, где X — неметаллич. элемент с атомным в. > 2, Z — элемент, способный принять 1—2 электрона на внешнюю орбиту, w и y — целые числа, a — валентность радикала $[(X)_w(Z)_y]$. К числу таких солей относятся фторобораты и фторосиликаты. В р-р можно вводить также пластификаторы. Отверждение происходит при т-ре > 50° (90—200°). Напр., 5 вес. ч. фторобората Pb добавляют к 100 ч. эпоксидной смолы, полученной р-цией эпихлоргидрина с 2-оксиэтоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диолом, имеющей мол. в. 376 и содержащей 0,549 *экв* эпоксигрупп в 100 г смолы. Композицию наносят на стеклянные пластинки и сушат 5 мин. при 150°; образуется твердая прозрачная пленка. Ткань можно обрабатывать р-ром или дисперсией полимера. Нанос смолы составляет 3—50% от ткани.

Ю. Васильев

52110 П. **Полиэфиры из поликарбоновых кислот, многоатомных спиртов и простых глицидных эфиров одноатомных фенолов, замещенных углеводородным радикалом.** Коди (Polyesters from polycarboxylic acids, polyhydric alcohols, and glycidyl ethers of monohydrocarbon substituted monohydric phenol. Cody William P.) [Alkydol Lab. Inc.] Пат. США 2720500, 11.10.55

Смесь дикарбоновой к-ты, многоатомного спирта и глицидного эфира одноатомного фенола, замещенного алкильным, арильным или аралкильным радикалом, нагревают до получения полимера с кислотным числом 0—20. В качестве дикарбоновых к-т используют любые изомерные фталевые к-ты, ди-, тетра- или гексагидрофталевую к-ту, тетрагидроизофталевую к-ту, насыщ. алифатич. дикарбоновые к-ты с 4—10 атомами С в молекуле или продукты присоединения олефинов к малеиновой, фумаровой, итаконовой или аконитовой к-те. В качестве многоатомных спиртов применяют глицерин, диглицерин, моно-, ди- или трипентаэритрит.

А. Жданов

52111 П. **Получение линейных полиэфиров из дикарбоновых и алкилдикарбоновых кислот.** Хейс (Production of linear polyesters of alkylene dicarboxylic acids. Hayes Robert A.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2779783, 29.01.57

Способ получения полиэфиров линейного строения состоит во взаимодействии ангидридов дикарбоновых или алкилдикарбоновых к-т (I), содержащих 4—16 атомов С (напр., янтарной, додецилянтарной, децилянтарной, адипиновой, азелаиновой и др.), или ангидридов других дикарбоновых к-т (II) (напр., малеиновой, фталевой, тетрагидрофталевой и др.), или смеси I и II с содержанием I ⩾ 80 вес.% (к общему кол-ву смеси), с алкиленоксидами, содержащими 2—4 атома С (напр., с окисями этилена, пропилена, 1,2-бутена и др.) при 30—150° в присутствии водн. р-ра гидроокиси щел. или

щел.-зем. металла как катализатора в кол-ве 0,5—5 вес.% к общему весу реакционной смеси. Напр., 100 ч. янтарного ангидрида, 44 ч. окиси этилена и 0,9 ч. NaOH смешивают и нагревают при постоянном перемешивании при т-ре 70° в течение 17 час. Получают воскообразный продукт с кислотным числом 96. В. В.

52112 П. Полиэфиры из ди- или триизобутенилянтарной кислоты. Моффетт, Паркер (Polyester products, including di and triisobutenyl succinic acid as components. Moffett Eugene W., Parker Earl E.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2760948, 28.08.56

Сополимер с низким коэф. потерь и малой диэлектрич. проницаемостью получают при сополимеризации винилового соединения (стирола) с полиэфиром из двуатомного спирта и смеси к-т, содержащей α, β-ненасыщ. дикарбоновую (малеиновую) к-ту и ди- или триизобутенилянтарную к-ту. Для повышения механич. прочности в полимер вводят в качестве наполнителя стеклянное волокно. Напр., смесь (в *г*) малеинового ангидрида 294, триизобутенилянтарного ангидрида 798, пропиленгликоля 508 и ксилола 200 нагревают до 170° и выдерживают при 170—196° в течение 12 час. В конце р-ции смесь продувают инертным газом и удаляют р-ритель. Полученный полиэфир имеет кислотное число 30,2. Смесь (в *г*) полиэфира 600, стирола 300, триметилбензиламмонийхлорида 1,5 и хинона 0,009 полимеризуют в присутствии 1% перекиси бензоила в течение 1 часа при 77° и 1 часа при 121°. Сополимер имеет водопоглощение 0,3%, прочность на разрыв 75 *кГ/см²*, пробивную прочность 23,7 *кв/мм*, коэф. мощности (при 10^6 *гц*) 0,0077, диэлектрич. проницаемость (при 10^6 *гц*) 2,67 и коэф. потерь 0,0206. А. Казакова

52113 П. Получение смолообразных композиций из полиэфиров. Дейкерт, Даглисс (Perfectionnements relatifs aux compositions résineuses de polyesters. Deichert William George, Dugliss Charles Hosca) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1113351, 28.03.56

Смолообразную композицию получают полимеризацией смеси: а) ненасыщ. полиэфира из поликарбоновой к-ты с этиленовой связью (малеиновой, фумаровой, итаконовой и др.) в кол-ве ≥ 20% от общего веса к-т, насыщ. поликарбоновой к-ты (фталевой, янтарной, адипиновой или их ангидридов) и многоатомного (лучше двухатомного) спирта; б) винилового соединения с т. кип. ≥ 60°; в) 0,1—10% катализатора (от веса полимеризуемых в-в); г) 0,01—3 вес.% (0,05—1%) парафина, образующего пленку, защищающую от потери летучих компонентов, и имеющего микрокристаллич. структуру и т. пл. 38—71°. Напр., 667 ч. этиленгликоля, 232 ч. фумаровой к-ты и 584 ч. адипиновой к-ты нагревают в атмосфере инертного газа до получения полимера с кислотным числом 15—20. В полиэфир вводят 10%-ный р-р парафина в стироле так, чтобы содержание парафина составило 0,075% от общего веса смеси, а на 1 ч. полиэфира приходилось 2 ч. стирола. Катализатором полимеризации служит смесь нафтената Co (0,012% Co) и 0,75% перекиси метилэтилкетона. Композицию полимеризуют при обычной т-ре и атмосферном давлении. Ю. Васильев

52114 П. Смолы для формования под низким давлением (Résines améliorées pour le moulage à basse pression) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Франц. пат. 1116352, 7.05.56

Смола для контактного прессования состоит из смеси 5—50% (или 10—30%) ненасыщ. полиэфира и 95—50% (или 90—70%) смеси мономеров, содержащей 30—95% стирола (I) или его производных и 70—5% акрилонитрила (II). Напр., смесь (в ч.) малеиновой к-ты 208,8, фталевого ангидрида 266,4, 1,2-пропиленгликоля 291,6, этилбензола 210 и гидрохинона 0,12 нагревают 36 час. с обратным холодильником. При р-ции выделяется 102 ч. воды. По удалении этилбензола остается ненасыщ. полиэфир, 10 ч. которого смешивают с 30 ч. I и 60 ч. II. После добавления 1 ч. 50%-ного р-ра перекиси циклогексанона и 0,1 ч. 10%-ного р-ра нафтената Co в толуоле смесь полимеризуют при ~20° и получают прозрачный стеклоподобный бесцветный полимер, имеющий сопротивление изгибу 1241 *кГ/см²*. В отсутствие II сополимер полиэфира и I (60:40) имеет сопротивление изгибу 1160 *кГ/см²*; при соотношении полиэфир : I = 10 : 90 получают мутный сополимер с сопротивлением изгибу 730 *кГ/см²*. Ю. Васильев

52115 П. Новый полимер из касторового масла и способ его получения. Вестерман, Френкиль (Nouveau polymère à partir de l'huile de ricin et son procédé de préparation. Vesterman A., Frenkiel J.) [Usines Chimiques de Lab. Français]. Франц. пат. 1103764, 7.11.55

Для получения полимера нагревают продукт присоединения 3 молей тиогликолевой к-ты к касторовому маслу, взятому в кол-ве, соответствующем 1 молю триглицерида рицинолевой к-ты. Я. Кантор

52116 П. Использование отходов полиэфиров (Recovering polyester scrap) [Perfogit Soc. per Azioni]. Австрал. пат. 166184, 15.12.55

Отходы нагревают с многоатомным или высококипящим одноатомным спиртом до образования прозрачного р-ра, который обрабатывают низшим спиртом до получения эфира этого спирта и к-ты, находившейся в составе полиэфира. Я. Кантор

52117 П. Растворители для полиэтиленгликольтерефталата (Solvants pour le téréphtalate du polyéthylène glycol) [Farbwerke Hoechst A. G., Meister Lucius & Bruning]. Франц. пат. 1105754, 7.12.55

В качестве р-рителей применяют соединения общей ф-лы X'RX", в частности диметилмалеинат, хлоруксусную, трихлоруксусную и трифторуксусную к-ты и метилцианацетат. Я. Кантор

52118 П. Получение фенольных смол (Préparation de résines phénoliques) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат. 1115410, 24.04.56

Новолачные смолы получают конденсацией достаточно чистых фенолов (фенола, *м*-крезола, *м*-этилфенола) с CH_2O или в-вами, его выделяющими в присутствии по крайней мере частично растворимой в реакционной среде соли 2-валентного электроположительного металла (Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn, Cd, Pb) и органич. к-ты (бензойной, муравьиной, уксусной, молочной). Смесь должна иметь pH 4—7 (или 5—6). Р-цию проводят при 150—160°. На 1 моль CH_2O берут 1,3—2 моля фенолов. Напр., смесь фенола и формалина, содержащего 36 вес.% CH_2O в мол. соотношении 2:1, конденсируют в присутствии ацетата Zn в кол-ве 1% от веса фенола, при pH 5,4. Р-цию ведут с обратным холодильником в течение 1 часа. По окончании р-ции медленно нагревают смесь до 160° для удаления летучих компонентов, выдерживают 30 мин. при 160° и вакуумируют для отгонки избытка фенола при т-ре ~165°. Выход смолы 72% от веса фенола. Ю. Васильев

52119 П. Способ улучшения термореактивных свойств фенольных смол. Шленкер (Sätt för förbättring av härdnigsegenskaperna hos fenolhartser. Schlenker F.) [Chemische Werke Albert]. Швед. пат. 153123, 17.01.56

К смолам добавляют металлорганич. соединения, содержащие металлы в легко отщепляемой форме и являющиеся производными поливалентных металлов и таутомерно реагирующих соединений (ацетоуксусный эфир, β-дикетоны, малоновый эфир). Напр., 100 ч. новолака сплавляют при 140—160° с 7 ч. внутрикомплексного соединения Al и ацетоуксусного эфира. По

охлаждении получают смолу, способную отверждаться с половинным кол-вом уротропина по сравнению с исходным новолаком и пригодную для изготовления литых смол и пресскомпозиций. В. Пахомов

52120 П. Способ модификации аминопластов. **Линденфелсер** (Perfectionnements relatifs aux compositions résineuses aminoplastiques modifiées. Lindenfelser Richard) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1116864, 14.05.56

Термореактивную композицию из аминопластов получают при р-ции альдегида (CH_2O) и амидопроизводного (напр., мочевины или меламина), содержащего ≥2 амидных групп, имеющих каждая по крайней мере 1 атом H, связанный с атомом N. Этот продукт модифицируют введением 1—35% α-алкил-*D*-глюкозида, у которого в алкильной группе содержится 1—4 атома C. Композицию применяют для пропитки волокнистых материалов. Напр., листы α-целлюлозы толщиной ~0,08 *мм* пропитывают сиропом меламиноформальдегидной смолы, приготовленной р-цией 2 молей CH_2O с 1 молем меламина, и содержащей 15—30% модификатора. Листы высушивают до содержания 3—5% летучих, складывают в стопу толщиной 3,2 *мм* и прессуют при 150° под давл. 77 *кГ/см²* в течение 15 мин. Полученный материал обладает меньшей водопоглощаемостью и лучшей теплостойкостью, чем с применением немодифицированной смолы. В композицию можно вводить обычные отвердители, а также наполнители — древесную муку, карборунд, сажу, графит, волокно, пигменты и т. д. Ю. Васильев

52121 П. Меламинарилгуанаминовые смолы. **Элмер, Анас, Райдер** (Melamine-aryl guanamine resins. Elmer Curtis, Anas Thomas, Rider Stuart H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2740738, 3.04.56

Термореактивную меламиновую смолу с высокой текучестью для изготовления слоистых пластиков получают при р-ции 1 моля меламина с 2—5 молями формальдегида и 0,001—0,006 молями аммелина, аммелида, циануровой к-ты или их смеси при pH 8—10 и т-ре от t до $t - 50$ (t — т-ра кипения смеси при атмосферном давлении); к продукту р-ции добавляют 0,05—0,3 моля арил- или аралкилгуанамина и продолжают нагревание, при указанной т-ре до завершения р-ции. Напр., смесь (в ч.) 126 меламина, 202,37%-ного формалина, 0,5 аммелина и 60 воды с pH 8,5 (с помощью NaOH) нагревают при энергичном перемешивании до т-ры кипения в течение 30 мин. К смеси добавляют 25 ч. фенилацетогуанамина и нагревают в тех же условиях до получения р-ра смолы, который может быть разбавлен водой до конц-ии 25%. По окончании р-ции р-р охлаждают и фильтруют. Для получения сухой смолы р-р высушивают распылением. Смола в виде 40—60%-ного р-ра в воде или спиртах применяется для пропитки бумаги, древесины, ткани в произ-ве слоистых пластиков. Б. Киселев

52122 П. Получение модифицированной полимочевины (Procédé de production de polyurées modifiées) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1116759, 11.05.56

Растворимую в воде модифицированную полимочевину получают, понижая основность групп NH_2 и NH в молекуле полимера ацилированием, оксиалкилированием или сульфалкилированием (напр., ангидридами и хлорангидридами к-т, сложными эфирами, лактонами, окисью этилена, бутансультоном). Напр., 30 *г* триэтилентетрамина растворяют в 750 *мл* спирта и вводят по каплям 28 *г* тетраметилендиизоцианата. Р-р концентрируют и осаждают эфиром. 20 *г* выпавшей полимочевины диспергируют в 10 *мл* 2 н. р-ра соды, нагревают до 100° и вводят 20 *мл* бутансультона. Р-р быстро становится прозрачным. Для обесцвечивания к р-ру добавляют несколько капель гидросульфита Na, обрабатывают углем и очищают диализом. Полимеры применяют для терапевтич. целей. Ю. Васильев

52123 П. Усовершенствования в получении полимеризуемых эпокситриазинов. **Уонсидлер, Аммондсон** (Perfectionnements à la préparation d'oxyrane triazine polymérisable. Wohnsiedler Henry P., Ammondson Clayton J.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1107708, 4.01.56

Способ получения термореактивного эпокситриазина состоит в том, что проводят р-цию при 0°—60° (25—35°) в среде инертного р-рителя и в присутствии акцептора галоидоводорода между моногалоидгидрином насыщ. алифатич. трехатомного спирта и галоидопроизводным триазина ф-лы $(C_3N_3)X_nY_{3-n}$, где $n = 1—3$, X — галоген, а Y — R‴, OR″ или NRR′, причем R, R′, R″ и R‴ — H или насыщ. или ненасыщ. алифатич. или ароматич. радикал; мол. соотношения между галоидгидрином и триазином берут в пределах 1 : 1 — 3 : 1. Из галоидопроизводных триазинов указаны хлорангидрид циануровой к-ты, 2,4-дихлор-6-метил-1,3,5-триазин, 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин, 2-диаллиламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин и др.; из р-рителей предложены диоксан, ацетон, диметиловый эфир гликоля, диоксолан, диметилформамид, дихлорбензол и др.; акцепторами галоидоводорода могут быть сода, поташ, известь, алюминат Na и т. п. Напр., в 1200 ч. диоксана растворяют 184 ч. хлорангидрида циануровой к-ты и 331,5 ч. α-монохлоргидрина глицерина и при энергичном перемешивании добавляют 240 ч. тонкоизмельченной сухой соды в течение 2 час., поддерживая т-ру 25—35° охлаждением. Перемешивание продолжают 5 час. при 30—35° и фильтруют. Осадок отжимают, смешивают при 40° с 300 ч. диоксана и снова фильтруют. Фильтраты упаривают под вакуумом при 35°; получают 550 ч. 36,5%-ного р-ра продукта, содержащего 12,5% N, 10,4% эпоксидного O 7,8% Cl и 0,55% золы. В других примерах показано получение многочисленных эпокситриазинов, содержащих группы $OCH_2CHCH(O)Z$ или $OCH_2UCHCH(O)Z$, где U — алифатич. бирадикал, а Z—H или алифатич. радикал с общим числом атомов ≤ 10. В. Пахомов

52124 П. Способ получения устойчивых водных эмульсий полиамидов. **Лончковский, Боровецкая** (Sposób otrzymywania trwałych wodnych emulsii poliamidów. Lanczkowski Marceli, Borowiecka Urszula) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 37822, 2.06.55

Способ получения устойчивых водн. эмульсий полиамидов (I) из смешанных и N-замещ. I отличается тем, что I растворяют в алифатич. спирте или циклогексаноле или в их смеси с добавкой эмульгатора и полученный р-р смешивают с водой, содержащей защитный коллоид. Лучше добавлять воду к р-ру I по каплям. Напр., 2,5 *г* I из 6 ч. соли АГ и 4 ч. капролактама растворяют в 100 *г* изобутилового спирта при 80° и добавляют 0,5 *г* олеината калия. К р-ру добавляют по каплям смесь 50 *г* воды и 50 *г* изобутилового спирта, в которой растворен 1 *г* казеината NH_4. По охлаждении получается стойкая эмульсия. В других примерах указано применение пропилового спирта и циклогексанола, а также желатины для получения эмульсий I вышеприведенного состава или I на основе N-метилзамещ. капролактама. В. Пахомов

52125 П. Способ получения синтетических смол с сетчатой структурой. **Пипенбринк, Виндемут** (Verfahren zur Herstellung vernetzter Kunststoffe. Piepenbrink Hans-Frank, Windemuth Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954376, 13.12.56

Соединение, содержащее атом H, способный реагировать с NCO-группой, или смесь таких соединений

(напр., линейные и разветвленные полиэфиры, полиэфирамиды или простые полигликоливые эфиры, также содержащие гетероатомы и (или) карбамидные, амидные, тиокарбамидные, гуанидиновые или гидратакже содержащие гетероатому и (или) карбамидные, амидные, тиокарбаминые, гуанидиновые или гидразиновые группировки), обрабатывают полиизоцианатами (или аналогично реагирующими при повышенной т-ре в-вами) в таком кол-ве, что NCO-группы находятся в избытке относительно способных к р-ции с ними атомов H. В качестве катализаторов дальнейшей р-ции образования полимеров из в-в, содержащих избыточные NCO-группы, применяют в-ва основного характера или соли металлов, растворимые в органич. р-рителях. В смеси реагирующих с изоцианатами соединений могут содержаться в-ва, образующие при р-ции с ними амидные, мочевинные или биуретовые группы, за счет концевых функциональных групп. Р-цию с изоцианатами можно проводить в несколько стадий, разделенных во времени: сначала действуют недостаточным кол-вом изоцианата и получают стойкий промежуточный продукт, не содержащий концевых NCO-групп, а во второй стадии, перед отверждением, вводят дополнительное избыточное кол-во изоцианата. Полученные полимеры применяют для изготовления литых и формованных изделий, в качестве промежуточных слоев при получении многослойного стекла и т. д. Напр., 100 вес. ч. полиэфира, полученного из 4730 вес. ч. адипиновой к-ты и 3721 вес. ч. диэтиленгликоля, с кислотным числом 0,8 и OH-числом 45, после обезвоживания обрабатывают 12 вес. ч. толуилендиизоцианата в течение 1 часа при 100°; в вязкую смесь вводят при перемешивании 0,56 вес. ч. катализатора, полученного из 1 моля N-метилдиэтаноламина и 2 молей фенилизоцианата (одновременно снижают давление для удаления образующихся пузырей газа), и через 5 мин. выливают жидкий расплав в форму, где нагревают 12 час. при 120°. Получают эластичное изделие с твердостью по Шору 54, не растворимое в органич. р-рителях. М. Альбам

52126 П. Способ получения жидких полиорганосилоксанов. Хайд, Кукуцидис (Method of preparing siloxane fluids. Hyde James Franklin, Kookootsedes Gust J.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2779776, 29.01.57

Полиорганосилоксаны с элементарными звеньями ф-лы $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R — одновалентный углеводородный или галоидированный углеводородный радикал, $n = 1,98 — 2$) обрабатывают водн. р-ром одноосновной к-ты с константой диссоциации $\geqslant 0,01$ при 25°; кол-во р-ра к-ты составляет $\geqslant 10$ об.% от полимера. Обработку проводят при т-ре, при которой еще не наблюдается отрыва органич. радикалов от атома Si, и заканчивают после достижения стабильной вязкости. После обработки образующиеся линейные полимеры содержат на концах цепи кислотные остатки примененной для обработки к-ты; при последующей промывке происходит их омыление и образование OH-групп на концах цепи. Описанной обработке подвергают полидиметилсилоксаны, полиметилфенилсилоксаны и полидиэтилсилоксаны. Напр., 1000 *мл* циклич. полидиметилсилоксанов, 1000 *мл* 36,5%-ной HCl и 4,75 *г* эмульгатора (октадецилтриметиламмонийхлорида) перемешивают при 25° в закрытом реакторе, постепенно добавляя 205 *мл* воды. По окончании р-ции (вязкость полимера становится постоянной) отделяют водн. слой, промывают и удаляют летучие. Получают жидкий полимер с вязкостью 2 480 000 *сст*. А. Казакова

52127 П. Полигликольсиликаты. Абботт, Болт (Polyglycol silicates. Abbott Andrew D., Bolt Robert O.) [California Research Corp.]. Пат. США 2776307, 1.01.57

Патентуются полимеры ф-лы $(R'O)_3Si(XR)_nOSi(OR'')_3$, где X — группа ф-лы —O—, —S—, —NH— или —NR'''—; R — этиленовая или пропиленовая группа, R' и R'' — насыщ. алифатич. радикалы (разветвленные первичные, вторичные или третичные алкилы) с 1—18 (или 3—16) атомами C, R''' — низший алкил и *n* — целое число от 2 до 4. Напр., к 1,52 моля три-(2-бутокси)-хлорсилана (I) добавляют в течение 50 мин. р-р 2 молей пиридина (II) и 0,68 моля смеси изомерных дипропиленгликолей в 355 *мл* ксилола (III). Т-ра при введении смеси поднимается самопроизвольно до 60°. Смесь затем нагревают 3,5 часа при 140°, охлаждают, фильтруют, отгоняют р-ритель и фракционируют. Получают 1,5-*бис*-[три-(2-бутокси)-силокси]-1,4-диметил-3-оксапентан и соответствующий 2,4-диметильный изомер, т. кип. 200°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4185, d_4^{20} 0,9395. Выход 59%. Аналогично получены: 2,5-*бис*-[три(2-бутокси)-силокси]-3-оксапентан (из 0,7 моля I и 0,3 моля диэтиленгликоля в присутствии 65 *г* II и 60 *мл* III), т. кип. 186—190°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4202, d_4^{20} 0,9592; 1,5-*бис*-[три-(2-бутокси)-силокси]-3-тиапентан (из 1,09 моля I, 0,3 моля тиодиэтиленгликоля в присутствии 65 *г* II и 60 *мл* III), т. кип. 194°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4318, d_4^{20} 0,9636; 1,5-*бис*-[три(2-бутокси)-силокси]-3-метил-3-азапентан (из 0,7 моля I, 0,3 моля метилд·этаноламина в присутствии 65 *г* II и 60 *мл* III), т. кип. 180—191°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4207, d_4^{20} 0,9378. Полученные полимеры используют в качестве гидравлич. жидкостей, антикоррозийных материалов и для модификации других полимеров. А. Казакова

52128 П. Полимеризация винилалкоксисиланов. Миксер, Бейли (Polymerization of vinylalkoxysilanes. Mixer Robert Y., Bailey Donald L.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2777868, 15.01.57

Винилалкоксисиланы ф-лы $CH_2{=}CHSi(R)_x(OR')_y$ (R — одновалентный углеводородный радикал, R' — алкил, *x* — целое число от 0 до 2, *y* — целое число от 1 до 3 и $x + y = 3$) полимеризуют в присутствии алкилхлорсиланов ф-лы R'_nSiCl_{4-n} (*n* — целое число от 1 до 3), взятых в кол-ве от следов до 0,001%. В качестве добавок используют, напр., амилтрихлорсилан или триэтилхлорсилан. Инициатором служит перекись *трет*-бутила. Напр., винилтриэтоксисилан (I, т. кип. 70°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,3966, d^{25}_4 0,9036) или винилдифенилэтоксисилан (т. кип. 148°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5504, d^{25}_4 1,0169) полимеризуют в ампуле в атмосфере Ar в присутствии 0,1% перекиси *трет*-бутила в течение 16 час. при 125°. Время истечения поли-I в сек. из калиброванной пипетки составляет (в отсутствие алкилхлорсиланов) 2650; в присутствии амилтрихлорсилана: 0,0001%, 6500; 0,001%, 2780; 0,01%, 438; 0,1%, <2. А. Казакова

52129 П. Защитная обмазка для холодной обработки металлов. Адамс (Überzugsmasse für die Kaltverformung von Metallen. Adams Nicholas Michael) [Union Carbide and Carbon Corp.] Пат. ФРГ 945283, 5.07.56

Смесь, состоящую из 1 ч. полиорганосилоксанов и 3—4 ч. хлорированных (30—40 вес.% Cl) парафинов, применяют для обмазки металлов, подвергающихся различным видам холодной обработки. Эти составы снижают трение, обладают хорошими антикоррозионными свойствами, легко наносятся на металл и не изменяются при хранении. Из полиорганосилоксанов используют продукт совместной конденсации 5 вес. ч. амилтрихлорсилана и 1 ч. триэтоксисилана или продукт гидролиза и конденсации этилхлорсилана. Эти соединения имеют полимерную силоксановую цепь и содержат алкильные группы и атомы H, связанные с атомами Si. Обмазочную массу для удобства нанесения растворяют (конц-ия 5—10%) в петр. эфире, тяжелом бензине или трихлорэтилене. Для получения

невысыхающих обмазок в качестве р-рителей применяют различные масла. Нанесение обмазки (расход ~900 *г* на 100 *м*²) на поверхность металла может производиться на прокатных валках либо непосредственно перед обработкой, либо заранее, причем обмазка предохраняет металл от коррозии во время хранения. Л. Херсонская

52130 П. Получение смол конденсацией алкентиолов с перекисями. Эрс, Скотт (Resinous compounds by condensing peroxides with alkene thiols. Ayers Arnold L., Scott Cleveland R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2738341, 13.03.56

Твердый формующийся полимер получают р-цией алкентиолов, имеющих 3—10 атомов С (напр., аллилмеркаптана или гексилентиола) с H_2O_2, перекисью бензоила и другими органич. перекисями в мол. соотношении от 1 : 1 до 1 : 8 (лучше 1 : 1,2 или 1 : 5) при т-рах от —1 до 93°. Напр., осторожно нагревают эквивалентную смесь аллилмеркаптана и 30%-ной H_2O_2. Начинается энергичная экзотермич. р-ция с образованием белой смолы, которую можно формовать при 150° и давл. 280 *кГ/см*². Полимер не растворим в CCl_4, CS_2, этаноле, ацетоне, гексане и устойчив к действию разб. HCl, HNO_3 и H_2SO_4. При обработке горячим 10%-ным р-ром NaOH слегка обесцвечивается. Ю. В.

52131 П. Поливинилхлорид, пластифицированный меркаптобензтиазолами. Дацци (Vinyl chloride polymers plasticized with mercaptobenzothiazoles. Dazzi Joachim) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762786, 11.09.56

В качестве пластификаторов для поливинилхлорида или сополимеров, содержащих ≥ 70% винилхлорида и до 30% другого ненасыщ. мономера, используют производные 2-меркаптобензтиазола ф-лы $R-S-(CH_2CH_2O)_nOCR'$, где R — 2-бензтиазил, *n* — целое число от 1 до 3 и R′ — алкил, арил, аралкил или циклоалкил, содержащий 4—12 атомов С. Содержание пластификатора в композиции составляет 5—50%. В частности, для пластификации применяют эфир ф-лы $RSCH_2CH_2OOCCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$. А. Казакова

52132 П. Отвердители для эпоксидных смол. Шленкер (Härtungsmittel für Epoxyharze. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1008909, 31.10.57

В качестве отвердителей применяют оловоорганич. соединения ф-л $R'COO[Sn(CH_2R^2)(CH_2R^3)O]_nCOR'$ или $R^4O[Sn(R^2)(R^3)O]_nR^4$. В ф-лах R′ — алкил, аралкил или алкилен; $n \geq 1$. Если $n > 1$, R′ может также иметь ф-лы —CH=CH—, —CH=CHCOOH или —CH=CHCOO—; R² и R³ — алкил, арил или аралкил и R⁴ — алкил, аралкил или аралкилен, который может содержать гетероатомы (О или S) в углеродной цепи. В качестве отвердителей применяют, напр., малеинат диалкилолова или диаралкилдиалкоксидолова. Напр., 100 вес. ч. р-ра эпоксидной смолы в этилгликоле (1 : 1) с вязкостью 80 *спуаз* смешивают при 110° с 2,5 вес. ч. малеината дибутилолова. После охлаждения получают устойчивый при хранении состав, который легко отверждается при нагревании и может быть использован для склейки металлов и изготовления покрытий. А. Казакова

52133 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные алкоксипропионитрилом. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain beta-hydrocarbonoxypropionitriles. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2760950, 28.08.56

Полиакрилонитрил или его сополимеры, содержащие ≥ 60% связанного акрилонитрила, для повышения светостойкости стабилизируют введением 1—20 (или 5—15) вес.% нитрила ф-лы $R(OCH_2CH_2CN)_n$, где R — алкил (при $n = 1$) или алкилен с 1—3 атомами С (при $n = 2$). Так, в качестве стабилизаторов применяют β-метоксипропионитрил, β-изопропоксипропионитрил или β,β-этиленди(оксипропионитрил). А. Казакова

52134 П. Способ гранулирования термопластичных полимеров (Granulation de matière polymeres thermoplastiques) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Франц. пат. 1115424, 24.04.56

Термопластичный виниловый полимер (напр., поливинилхлорид) выдавливают при 160—250° через фильеру в виде прутка, круглого или эллиптич. сечения, в охлаждающую жидкость (воду). У выхода из фильеры пруток, находящийся еще в размягченном состоянии, режут ножами, вращающимися в плоскости, перпендикулярной направлению движения прутка. Размер кусочков (от таблетки до небольшого цилиндрика) зависит от соотношения скоростей подачи материала и вращения ножей. Т-ра охлаждающей жидкости (40—65°) должна быть выше т-ры окружающей среды, но ниже т-ры кипения и т-ры, при которой отрезаемые кусочки начинают слипаться. Вращением ножей или с помощью насоса жидкость приводится в движение и поступает в камеру охлаждения (Картер) через перфорированную трубку, направляющую струи непосредственно на выдавливаемый материал. Картер имеет спиральную форму и отверстие для вывода воды и гранулированных частиц. Последние отделяются от воды на вибрирующем сите. Поверхностная влага испаряется за счет остаточной теплоты материала. Напр., полиэтилен, имеющий средний мол. в. 18 000, выдавливают с помощью червячного пресса диам. 88 *мм* и через фильеру с отверстиями диам. 4,7 *мм*. Наружная пластинка, по которой движутся ножи, сделана из хромированной стали. Производительность установки 100 *кг/час*. Т-ра фильеры 170° и охлаждающей воды 15°. Установлено 4 ножа, вращающихся со скоростью 330 об/мин. Нарезанные гранулы уносятся водой на вибрирующее наклонное сито, где стекает большая часть воды. Остальная вода испаряется. Гранулы подаются нагретым воздухом в бункер. Высохшая гранула имеет диаметр и длину 6,3 *мм*, лишена углов и легко подвижна в массе. Ю. Васильев

52135 П. Формование слоистых изделий инжекцией под давлением. Йонке, Линтнер (Procédé de moulage par injection à basse pression notamment pour la fabrication de pièces stratifiées. Jonke Richard, Lintner Josef). Франц. пат. 1116870, 14.05.56

Для изготовления формованных, армированных тканью изделий в две половины формы закладывают в один или несколько слоев гибкую ткань, предварительно обработанную для улучшения адгезии связующего, и медленно вводят между тканью и формой или между двумя слоями ткани расплавленный полимер, не создавая в форме заметного повышения давления. Т-ра формы должна быть близка к т-ре вводимого в-ва (напр., для найлона ~240°). По заполнении формы увеличивают давление и охлаждают. Ю. В.

52136 П. Получение слоистых материалов из полиэфиров и полиэтилена. Зак, Фуркад (Procédé de fabrication de matériaux stratifiés en polyesters polyéthylène et matériaux obtenus par ce procédé. Sack Henri, Fourcade Robert) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Франц. пат. 1112996, 21.03.56

Для соединения листов из полиэфирных пластиков (I) с полиэтиленом (II) лист из частично полимеризованного I складывают с листом из II, прилагают давл. 0,1—20 *кГ/см*² и нагревают несколько ниже т-ры плавления II (80—120°). Мономер, входящий в состав I, частично растворяет поверхность II и образует

прочное соединение листов. Полиэфир может быть наполнен стеклянным волокном. На обе поверхности листа из вспененного полиэтилена, имеющего толщину 10 *мм* и плотность 0,3, накладывают стеклянную ткань, пропитанную полиэфиром, содержащим 1,5% гидроперекиси циклогексила. Листы сжимают под давл. 200 *г/см²* и нагревают 20 мин. при 80°. Полученный материал химически устойчив и стоек против ударов и вибраций. Ю. Васильев

52137 П. Способ обработки дерева. Оклер (Procédé d'amélioration du bois. Auclair Michel-Bernard). Франц. пат. 1116243, 4.05.56

Деревянные филенки или фанерные пластинки пропитывают пластификатором (напр., дибутилфталатом или трикрезилфосфатом) при 105—150° (ванна может содержать также краситель), после чего прессуют под давл. 25—250 *кГ/см²* и склеивают смолой, полимеризующейся при нагревании или на холоду, причем в первом случае нагревание осуществляют предпочтительно с помощью токов ВЧ. Пример. Для изготовления лыжи деревянные листы, пропитанные пластификатором, смазывают клеем, складывают вместе, помещают в разборную деревянную форму и спрессовывают. Получают гибкую устойчивую лыжу, не нуждающуюся в покрытии для предохранения от влаги. Аналогично изготовляют части фюзеляжа, крылья, корпусы лодок, кузовы автомашин, мачты, трубы, ткацкие челноки и т. п. Ю. Вендельштейн

52138 П. Конструктивный материал на основе упрочненной пластмассы. Расселл (Reinforced plastic structural member. Russell Alfred W.) [Russell Reinforced Plastics Corp.]. Пат. США 2742388, 17.04.56

Материал представляет собой два длинных листа, соединенные на всем протяжении по краям, а в средней части выгнутые в виде дуги так, что поперечное сечение имеет чечевицеобразную форму. В таком виде материал обладает высокой прочностью, жесткостью, повышенным сопротивлением удару и изгибу, что позволяет использовать его в качестве строительных деталей. Пластик, идущий для изготовления листов, состоит из волокнистого материала (ткань, маты или волокно из найлона, полиакрилонитрила и т. п.), пропитанного термореактивной смолой — эпоксидной, глифталевой, фенольальдегидной, меламинальдегидной, а также смолами, получаемыми на основе: а) ненасыщ. спиртов (напр., винилового, аллилового, β-метилаллилового, β-этилаллилового) и многоосновных к-т (фталевой, терефталевой, щавелевой, янтарной или адипиновой); б) ненасыщ. спиртов и к-т, (акриловой, метакриловой, α- или β-хлоракриловой); в) ненасыщ. к-т и многоатомных спиртов (напр., этилен-, диэтилен- или триэтиленгликоля, пропиленгликоля и малеиновой или итаконовой к-т). В качестве инициаторов применяют перекись бензоила. Между двумя слоями пропитанной основы прокладывают тонкий лист целлофана (может применяться также пленка поливинилового спирта или смазки), предохраняющий среднюю часть слоев от слипания, и прессуют заготовку при нагревании между гладкими плитами. Давление обеспечивается весом верхней плиты или же прилагается дополнительное давл. ~21 *кГ/см²*. В этих условиях листы соединяются между собой боковыми кромками. Затем в среднюю часть заготовки помещают формующую выпуклую болванку и материал окончательно запрессовывают в соответствующей форме. А. Петрашко

52139 П. Изготовление светофильтров, не пропускающих тепловые лучи. Сакураи Суэо, Хори Исабуро [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 7742, 22.11.54

К смеси карбамидной смолы с поливиниловым спиртом или желатиной добавляют соли тяжелых металлов (напр., Fe, Co, Cu или Ni) в кол-ве 2,5—5%; прохождение тепловых лучей через светофильтр при указанном кол-ве солей снижается до 35—20%. Готовый светофильтр с обеих сторон покрывают слоем акриловой смолы или полиэтилена. При добавлении к указанной выше смеси р-ра красителей в поливиниловом спирте или желатине можно получать цветные светофильтры для применения в оптике и фотографии. Напр., смесь 20 *г* карбамидной смолы, 5 *г* сульфата Ni и 80 *мл* воды отливают в виде пленки на стекле, плексигласе или полиэтилене, высушивают и закрывают другим стеклом. Вместо $NiSO_4$ можно использовать $FeSO_4$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ или $CuSO_4$. В. Зломанов

52140 П. Термопластичные пеноматериалы. Линдеман, Штирнеман (Cellular thermoplastic bodies. Lindemann Herbert, Stirnemann Ernst). Пат. США 2746088, 22.05.56

Термопластичные пеноматериалы с извилистой формой ячеек имеют повышенную прочность при изгибе по сравнению с аналогичными материалами с ячейками сферич. формы. Исходными полимерами для получения материалов являются поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, смеси поливинилхлорида с другими термопластичными смолами, поливинилацетали, поливиниловый спирт, полимеры и сополимеры винилиденхлорида, поливинилароматич. соединения, полиакрилакрилаты и др., содержащие или не содержащие пластификатор (диоктил-, дибутил-, диметилфталат, трикрезилфосфат и др.). Полимеры подвергают действию газа (напр., H_2, N_2, CO_2 или их смесей) под давлением. При снятии давления образуется пенопласт с ячейками, заполненными газом, находящимся под давлением не ниже атмосферного. Материал затем вакуумируют при давл. 60—160 *мм* рт. ст. при т-ре $> 20°$, но не выше т-ры текучести. Под вакуумом газ отсасывается из ячеек через газопроницаемые стенки и давление в ячейках понижается. Вакуумированный материал помещают в атмосферу с нормальным давлением; происходит деформация ячеек, которые принимают извилистую форму. Напр., смесь 64 вес. ч. стабилизированного поливинилхлорида, 36 вес. ч. диоктилфталата и 15 вес. ч. этилацетата обрабатывают смесью 90 ч. H_2 и 10 ч. N_2 под давлением. Расход газа составляет ~12 *л* на 1 *кг* материала. После снятия давления заготовку нагревают и получают пенопласт с уд. в. 0,1, который разрезают на листы толщиной 10—20 *мм*. Листы выдерживают под вакуумом (60 *мм* рт. ст.) при 60—65° в течение 6 час. После снятия вакуума материал приобретает уд. в. 0,5 и высокую устойчивость к излому при изгибе. А. Петрашко

52141 П. Способ получения пористых формованных изделий из термопластов (Porous thermoplastic articles) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Австрал. пат. 165894, 17.11.55

Измельченный пластик, содержащий летучую органич. жидкость с т-рой кипения ниже т-ры размягчения пластика, помещают в закрытую форму и нагревают выше т-ры размягчения полимера. В применяемой жидкости полимер не растворяется, а набухает. Ю. В.

52142 П. Получение композиций из полистирола, содержащих порообразующие вещества (Procédé pour l'obtention de mélanges de polymères du styrène contenant des agents gonflants) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1105744, 7.12.55

К полистиролу добавляют не растворяющую, но вызывающую набухание легко летучую органич. жидкость (петр. эфир) и нагревают под давлением инертного газа (CO_2) выше т-ры кипения жидкости и т-ры размягчения полимера. Ю. Васильев

52143 П. Способ получения поропластов с низким объемным весом на основе термореактивной феноло-формальдегидной смолы (Fremgangsmåde til frem-

stilling af et skumagtigt materiale med ringe rumvaegt bestående af en varmehaardnet fenol-formaldehydharpiks) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Дат. пат. 81154, 18.06.56

Простой алифатич. эфир и сильную минер. к-ту (HCl или H_2SO_4) или водорастворимую органич. сульфокислоту добавляют к термореактивной жидкой фенолформальдегидной смоле, находящейся в стадии А и содержащей ≤10% воды. Применяемый эфир имеет т. кип. ≤150° и добавляется в кол-ве 0,5—10% к смоле (полученной при мол. соотношениях фенола к CH_2O 1 : 1,3—1 : 1,6) в виде смеси с к-той, причем эту смесь можно выдерживать при ~ 20° в течение 24—48 час. до прибавления к смоле. Можно также вводить к-ту в готовую смесь после добавления эфира к смоле. Напр., 100 ч. фенола, 120 ч. CH_2O и 3 ч. $Ba(OH)_2$ конденсируют 2 часа при 70°, охлаждают до 40° под вакуумом, нейтрализуют H_2SO_4 до pH 5,5—6,5 и упаривают под вакуумом при 70—80° до содержания воды < 5%, получая смолу с вязкостью 600—1000 *спуаз* при 25°, растворимую в равном кол-ве воды. 50 ч. смолы, 0,05 ч. полиоксиэтилового эфира монопальмитата сорбита, 3,25 ч. 37%-ной HCl, 3 ч. диизопропилового эфира и 0,5 ч. Na_2CO_3 смешивают и немедленно помещают в деревянный ящик в форме куба с ребром 50 *см*. Материал вспенивается и отверждается за 30—60 сек., имеет об. вес ~ 0,01, не содержит раковин диам. > 13 *мм* и < 5% плоскости разреза занимают раковины с диам. > 6 *мм*. В других примерах предложены также фенольные смолы, полученные в присутствии NaOH, H_2SO_4 в качестве катализатора отверждения, диэтиловый и дибутиловый эфиры в качестве порообразователей. В. Пахомов

52144 П. **Машина для обрезания поропластов на основе полиуретанов и малярный ролик из пористого полиуретана** (Machine à découper le polyuréthane et à titre de produit industriel nouveau, rouleau de peinture en polyuréthane) [A. Duthe & Co.]. Франц. пат. 1108047, 9.01.56

Машина для вырезания цилиндрич. блоков из поропластов на основе полиуретанов имеет салазки, по которым движется тележка с установленным на ней открытым с обоих концов ящиком с крышкой, в который плотно входит блок поропласта размеров и формы, получаемых в произ-ве. При работе машины блок поропласта непрерывно насыщают водой с помощью спец. насоса и тележку с блоком надвигают на вращаемый электрич. приводом цилиндрич. нож. Полученные цилиндрич. блоки поропласта могут иметь различные применения, напр. для изготовления малярных роликов, не дающих брызг и подтеков и достаточно прочных для применения без жесткого сердечника. В. Пахомов

52145 П. **Получение ионообменных смол. Берри, Кадделл** (Ion exchange resin compositions and preparation of same. Berry Kenneth L., Caddell Jack R.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2739906, 27.03.56

Ионообменный материал получают, покрывая ионообменной смолой сферич. гранулы инертного неорганич. материала (напр., стекла), предварительно обработанного кремнийорганич. соединениями (напр., винилтрихлоросиланом) и имеющего уд. в. ≥1,5 и уд. поверхность ≤ 250 *см²/г* (напр., 4—100 *см²/г*). Вес смолы составляет 10—65% (или 20—60%) от веса материала при толщине покрытия ≥ 25 μ. Ионообменная способность смолы равна 1,5—10 *мэкв/г*, а материала 0,2—7,5 *мэкв/г*. Гидрофобизированные гранулы взбалтывают в водн. дисперсии плавкого органич. полимера, способного образовывать поперечные сшивки при дальнейшей полимеризации и превращающегося при последующей обработке в полимер, обладающий ионообменными свойствами. Напр., стеклянные шарики диам. ~ 0,65 *см* обрабатывают винилтрихлоросиланом; 38 ч. таких шариков помещают в смесь 37 ч. стирола, 1 ч. 40%-ного р-ра дивинилбензола в этилвинилбензоле и 0,25 ч. α,α′-азо-*бис*-α,ν,γ-триметилвалеронитрила (I) и нагревают 10 час. при 35° в атмосфере N_2 до начала желатинизации. Далее добавляют еще 0,1 ч. I, и всю смесь переносят в р-р 10 ч. метилцеллюлозы в 400 ч. воды, продутый N_2. Смесь несколько раз взбалтывают для диспергирования шариков в органич. фазе, нагревают 4 часа при 60° и 2 часа при 100° для окончания полимеризации и перехода смолы в нерастворимую форму, разбавляют водой, извлекают шарики, промывают, сушат и сортируют на сите № 8 для удаления слипшихся частиц. Остатки стирола удаляют кипячением в воде в течение 1 часа, шарики сушат и помещают в дихлорэтан (уд. в. 1,26). Всплывшие шарики отбрасывают, остальные вновь сушат, помещают в йодистый метил (уд. в. 2,28) и удаляют утонувшие. Шарики высушивают в течение ночи в вакууме при 86°, затем помещают в 95%-ную H_2SO_4 на 60 час. при ~20° и далее нагревают в к-те 15 мин. при 110—120°. Полимер при этом сульфируется и приобретает ионообменные свойства. Смесь охлаждают, отмывают к-ту водой при энергичном взбалтывании, причем часть гелеобразного полимера отделяется и уносится водой. Шарики отфильтровывают и сушат в течение ночи под вакуумом при 86°. Получают 34 ч. шариков, покрытых смолой, с уд. в. 1,89 и ионообменной способностью 0,546 *мэкв/г*. Ю. Васильев

52146 П. **Способ получения катионообменных смол** (Procédé pour la production d'échangeurs de cations) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1116756, 11.05.56

Катионообменные смолы, способные к набуханию, получают сополимеризацией в водн. р-ре ненасыщ. растворимых в воде карбоновых к-т (акриловой, метакриловой, также в сочетании с трудно полимеризуемыми к-тами, напр. фумаровой) или их солей с ненасыщ. растворимым в воде сшивающим агентом, имеющим более одной двойной связи в молекуле, напр., с тримерным продуктом присоединения CH_2O к акрилонитрилу, в кол-ве 0,01—40% от общего веса полимеризуемых в-в. В сополимеризацию можно также вводить другие растворимые в воде в-ва, напр. акриламид или метакриламид. Сополимер не имеет цвета и запаха, безвреден для организма и применяется для терапевтич. целей. Напр., 388 ч. водн. 46,5%-ного р-ра акриловой к-ты разбавляют 700 ч. воды и вводят 5 ч. тримерного продукта присоединения CH_2O к акрилонитрилу. Приготовленный р-р вливают, перемешивая в атмосфере N_2, в р-р 1 ч. персульфата К и 0,7 ч. формамидинсульфиновой к-ты в 100 ч. воды. Через 60 мин. получают гель, образующий при высушивании чистое белое в-во без вкуса и запаха, которое измельчают в порошок. Полимер набухает в воде в 48 раз и в 0,25%-ном р-ре $NaHCO_3$ — в 220 раз. В к-те набухает мало, легко переносится организмом. Ю. Васильев

52147 П. **Способ восстановления обменной емкости анионитов. Гилвуд** (Verfahren zur Wiederherstellung der Austauschfähigkeit von Anionenaustauschern. Gilwood Martin E.) [Permutit A.-G.]. Пат. ФРГ 940290, 15.03.56

Способ восстановления обменной емкости деструктированных анионообменных смол на основе полимеров N-оксиалкилзамещ. четвертичных аммониевых оснований отличается тем, что смолы в OH-форме обрабатывают низшими алкиленгалоидгидринами, напр. этиленгалоидгидринами (этиленхлоргидрином), в водн. р-ре. Напр., 200 *мл* влажных гранул N-диметилоксиэтиламмониййметиленпроизводного сополимера стирола с 10% дивинилбензола, который после продолжитель-

ной эксплуатации имеет солевое число 11,6 *г* CaO на 1 *л* и содержит 4% N, переводят в OH-форму обработкой 10%-ным NaOH и после отмывки избытка NaOH нагревают 5 час. при 50° со смесью 100 *мл* воды и 175 *г* этиленхлоргидрина, после чего промывают дистил. водой. После обработки смола имеет солевое число 16,7 *г* CaO на 1 *л* и содержит 3,1% N. При обработке смолы в Cl-форме солевое число возрастает лишь до 12,5 *г* CaO на 1 *л*. В. Пахомов

52148 П. Способ получения клея для склейки на холоду. Похвальский, Ковальский, Амброжевич (Sposob wytwarzania wiążącego na zimno kleiwa. Pochwalski Jerzy, Kowalski Konrad, Ambrożewicz Paweł) [Instytut Tworzyw Sztucznych]. Польск. пат. 37730, 16.05.55

Способ состоит в том, что фенол конденсируют с 2—3 молями CH_2O в сильнощел. среде, нейтрализуют молочной к-той, отгоняют воду и смешивают с к-той (предпочтительно с органич. сульфокислотой). Напр., 2 *кг* фенола и 4 *кг* формалина конденсируют 45 мин. в присутствии 0,11 *кг* NaOH, нейтрализуют молочной к-той и отгоняют воду до получения консистенции густого меда. Перед применением для склейки к 100 *г* смолы добавляют 10 *г* *n*-толуолсульфокислоты в спирт. р-ре. В. Пахомов

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* и рефераты: Общие вопросы 52151. Сырье 51212, 51224, 51229, 51258, 51271. Методы исследования адгезии 50144. Полимеризац. смолы 49659, 49744, 49745, 51406, 51969, 52357, 52414. Полиэфиры 51994, 52182, 52404 Фенолформальд. смолы 52158, 52354. Мочевиноформальд. смолы 52456. Меламиноформальд. смолы 52403. Полиамиды 52403. Пластификаторы 51212, 51235, 51252. Растворители 51212. Красители 52169. Слоистые материалы 52356, 52365. Ионообменные смолы 49764, 49767, 49768, 52196. Лакировка пластмасс 52187. Техника безопасности. Сан. техника 50804, 50806. Акрилатные полимеры, адсорбц. способность 50622.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

52149. Современный взгляд на глицерин. Паттисон (Taking a new look at glycerine. Pattison E. Scott), Paint, Oil and Chem. Rev., 1956, **119**, № 22, 8—11; Amer. Paint J., 1956, **41**, № 8, 104, 106, 108—109, 112—113, 115; Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 11, 8, 11—12, 22 (англ.)

Рассматриваются технико-экономич. факторы, оказавшие влияние на доступность и применение глицерина в области произ-ва алкидных смол. Статистич. данные общего выпуска алкидной продукции за 1954—1955 гг. показывают ее рост, что характеризует соответствующее увеличение потребления глицерина и то большое значение, которое он имеет в лакокрасочной пром-сти. Сообщается о развитии алкидов, содержащих изофталевую к-ту в оптимальном соотношении с фталевым ангидридом, приводящее к наиболее эффективному использованию глицерина в длинных высокополимеризованных молекулах смолы. Б. Шемякин

52150. Глицерин в производстве смол. Сомервилл (Glycerine in a billion — dollar business. Sowerville George E.), Paint. Ind. Mag., 1957, **72**, № 2, 22, 25—26 (англ.)

Указывается, что несмотря на широкое применение пентаэритрита в произ-ве жирных алкидов (А) и на начинающееся применение в пром-сти новых многоатомных спиртов (триметилолэтан, α-метилглюкозид), которые очевидно смогут быть использованы для смол, все же наибольшее применение (47,4%) при изготовлении А продолжает иметь глицерин. Хотя глифталевые смолы несколько медленнее сохнут, чем пентафталевые с той же жирностью, но это компенсируется их лучшей совместимостью, эластичностью при старении, стабильностью при хранении, удобством определения конечного пункта алкоголиза масел. М. Гольдберг

52151. Синтетические материалы. Шаррен (Les matières synthétiques. Charrin V.), Trav. peint., 1957, **12**, № 7, 274—275; № 8, 300—301; № 9, 333—334 (франц.)

Популярная статья с очень краткой характеристикой ряда синтетич. смол и СК. Н. Агранеико

52152. Строение шеллака. Часть IV. Омыление и гидролиз шеллака. Каматх, Майнкар. Часть V. Непредельные связи в шеллаке. Каматх, Надкарни (Constitution of lac resin: Part IV — Saponification and hydrolysis of lac. Kamath N. R., Mainkar V. B. Part V. Unsaturation in lac. Kamath N. R., Nadkarni J. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C)14**, № 11, A—555—A562; **B—C/15**, № 1, B20—B24 (англ.)

IV. Исследовали щел. омыление и кислотный гидролиз отбеленного шеллака, с удаленным из него воском. Показано, что хотя числа омыления при заданных условиях получаются воспроизводимыми, но они не выражают общей кислотности смолы. Группы, способные реагировать с сульфитом натрия или щел. перекисью водорода, исчезают в процессе омыления и это свидетельствует о том, что происходящие при омылении р-ции относятся не только к эфирным группам. В работе не получено данных, подтверждающих присутствие в шеллаке ангидридов или эпоксидов, но помимо эфирных связей, вероятно, в нем содержатся полуацетали, ацилали и ацилоины. М. Гольдберг

V. Шеллак очищали от воска, отбеливали и подвергали галоидированию и гидрогенизации с целью установить природу р-ций, благодаря которым шеллак присоединяет галоид (имеет йодное число) и водород. Описаны проведенные опыты и полученные характеристики шеллака (йодные, кислотные, гидроксильные и карбонильные числа). Исследование показало, что в шеллаке не содержится непредельных связей и присоединение йода объясняется р-циями замещения. Часть III см. РЖХим, 1957, 6182. Б. Брейтман

52153. Пластмассы в качестве пленкообразующих в производстве лаков. Часть II, III. Торричелли (Le materie plastiche come elementi filmogeni nella preparazione delle vernici. II, III. Torricelli G.), Ind. vernice, 1957, **11**, № 8, 174—178; № 8, 201—203 (итал.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 41644. М. С.

52154. Некоторые свойства смесей метилсиликонового масла и диэфира. Хаяси (Hayashi Kazuo), Когё кагаку дзасси, **J. Chem. Soc. Japan. Industr.** Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 430—433 (японск.)

52155. Температура желатинизации алкидных смол. Нома, Маэда, Дзюси како, Resin Finish and Applic., 1957, 6, № 1, 39—45 (японск.)

52156. Лакокрасочные материалы из полиэфирных смол. Тацуми, Киндзоку хёмэн гидзюцу, Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 5, 136—142 (японск.)

52157. Получение меламиноформальдегидных смол, модифицированных вторичным бутанолом. Сиборн (Transactions and communications. Production of sec.-Butylated melanine-formaldehyde resins. Seaborne L. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, 38, № 7, 345—358 (англ.)

52158. Фенольные смолы в защитных покрытиях. Фикс (Phenolic resins in protective coatings. Fix David M.), Paint and Varnish Prod., 1957, **47**, № 9, 42—47, 93 (англ.)

Наиболее часто в покрытиях используют фенольные смолы: термопластичные маслорастворимые (I), термореактивные маслорастворимые (II), термореактивные, не растворимые в маслах (III), и дисперсии (типа масляно-смоляных тощих лаков) (IV). Большое значение в лакокрасочной пром-сти приобрели I, в особенности, получаемые из *п-трет*-бутилфенола. Бутилфенольные смолы превосходят алкидные по скорости высыхания, твердости, водостойкости и щелочестойкости покрытий, а также по совместимости с пигментами. Кроме того, они дешевле алкидных смол. Пигментированные и непигментированные покрытия лаками на основе I характеризуются исключительной атмосферостойкостью. II с успехом применяют в лаках воздушной и горячей сушки, причем в первых — совместно с добавками других природных и синтетич. смол. Лаки горячей сушки, полученные путем сочетания II с продутым маслом, находят применение в качестве пропиточных лаков. Покрытия на основе III характеризуются исключительной стойкостью к разб. органич. и минер. к-там, коррозионностойкостью, стойкостью к погружению в воду и к длительному воздействию органич. р-рителей, а также стойкостью к воздействию различных климатич. условий. IV широко применяются в качестве защитных покрытий на транспорте, для покрытий самолетов, плотин, мостов и т. д. IV отличаются очень быстрым высыханием (от пыли в течение 5 мин. и даже меньше), высокой прочностью и абразивостойкостью.
Б. Дуброва

52159. **Жидкий полибутадиен в лакокрасочных покрытиях. Шоттон, Вулф** (Liquid polybutadiene in surface coatings. Shotton J. A., Wolfe C. W.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 1, 31—34 (англ.)

Жидкий полибутадиен — «Butarez» (I) обладает высокой ненасыщенностью (йодное число 365), что позволяет производить или дальнейшую его полимеризацию или хим. модификацию. I достаточно стабилен при обычных условиях хранения, растворим в ароматич., алифатич. и хлорированных углеводородах, не растворим в воде и частично растворим в ацетоне, низших спиртах, целлюлозе. I высыхает значительно быстрее, чем высыхающие масла, особенно при добавке сиккативов, хорошо совмещается с маслами и алкидными смолами с образованием светлых продуктов, обладающих ускоренным высыханием и повышенной способностью к полимеризации. Разб. уайт-спиритом I можно наносить обычными методами. При этом покрытия горячей сушки (5—15 мин. при 190—220°) эластичны, обладают высокой адгезией и стойки к действию р-рителей (сп., $CHCl_3$, метилизобутилкетона, изоамилацетата, изооктана и толуола — в течение 1 года; целлозольва, этилформиата, метилциклогексанола, пиридина, анилина, диоксана, хлорбензола и сероуглерода — в течение 6 месяцев), а также в течение сравнительно длительного времени к действию 10%-ных р-ров HCl, HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, 5%-ного NaOH, растительных и животных масел и жиров. Одновременно с этим 10%-ный р-р NaCl вызывает быструю потерю адгезии. Указанные покрытия можно применять для защиты внутренних поверхностей различных емкостей. Отмечается возможность успешного применения смесей I с Al-пудрой (1 : 1), при условии горячей сушки, в качестве жиростойких покрытий, выдерживающих нагрев при 980° в течение 30 сек. и 200—300° в течение 20 месяцев. Сочетание высокой термо- и химстойкости позволяет применять покрытия I для дымоходов, жаровых труб, реакторов, печей, а также в ракетной технике.
К. Беляева

52160. **Эпоксидированные эфиры жирных кислот как внутренние и внешние пластификаторы для поливинилацетата. Силберт, Порт** (Epoxidized esters of fatty acids as internal and external plasticizers for polyvinyl acetate. Silbert Leonard S., Port William S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 1, 9—11 (англ.)

Установлено, что эфиры жирных к-т соевого масла, модифицированные эпокси- или ацетоксигруппой, совместимы с поливинилацетатом (ПВА). Эти эфиры являются хорошими пластификаторами для ПВА-композиций и могут быть использованы для пластифицирования ПВА в форме латекса. При пластифицировании этих эмульсий рекомендуется применять в-во, вызывающее сильное набухание, напр. толуол. Эпоксидированные масла могут также способствовать уменьшению коррозии тары и стабилизации эмульсий, реагируя с уксусной к-той, образующейся при гидролизе остаточного винилацетата.
М. Гольдберг

52161. **Улучшение высыхающих масел с помощью хлоркаучука.**— (Upgrading drying oils with chlorinated rubber.—), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 1, 35—39, 96 (англ.)

Установлена возможность введения хлоркаучука (I) в высыхающие и полувысыхающие масла с образованием связующих, которые, по сравнению с обычными масляными, обладают ускоренным (примерно в 2 раза) высыханием, высокой щелочестойкостью, слабым за1ахом, дешевизной и удовлетворительной смачивающей способностью. Растворимость I падает в ряду: льняное масло, рыбий жир, соевое, дегидратированное касторовое и тунговое масла. По наиболее эффективному методу I растворяется в масле при перемешивании и нагревании в течение 1 часа при 110—120°. В полученные светлые, вязкие и теплые р-ры вводят при перемешивании уайт-спирит, вначале порциями (во избежание выпадения I) и затем полностью при $\sim$20°. Большее снижение вязкости достигается заменой уайт-спирита скипидаром. Оптимальное соотношение между I с вязкостью 10 *спуаз* и сырым льняным маслом равно 40 : 60. Приведены рецептуры и физ.-хим. показатели грунта со свинцовым суриком и серой эмали на рутильной TiO_2 и ламповой саже, на основе р-ров I в льняном масле.
К. Беляева

52162. **Способ получения гидрофобных, маслостойких и атмосферостойких кремнеорганических олиф. Антыков А. П.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1641—1647

Описан синтез кремнеорганич. пленкообразующих (I) на основе натуральных олиф (II) или прогретых с сиккативом масел (хлопкового, подсолнечного и др.) и полных C_2H_5- или CH_3-эфиров ортокремневой к-ты, а также на основе II и жидких полиалкил-(арил)-силоксанов. I — бесцветные или светло-коричневые жидкости, прозрачные в проходящем свете, образуют бесцветные пленки, обладающие высокими физ.-мех. и электроизоляционными свойствами, гидрофобностью, масло-, атмосферо- и теплостойкостью, хорошим сопротивлением старению. Приведены данные о физ.-хим. свойствах I (уд. вес, вязкость, кислотное число, число омыления, мол. вес и др.) и о свойствах пленок на основе I.
В. Мискинянц

52163. **Эмульсионные краски. Шолд** (Emulsion paints. Scholl Edward C.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 1, 40—42, 97 (англ.)

Краткий обзор работ в области рецептур эмульсионных красок за последние 10 лет.
К. Беляева

52164. **Нитроцеллюлозные эмульсии. Торричелли** (Il problema delle emulsioni nitrocellulosiche. Torricelli G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 12, 326—328 (итал.)

52165. **Исследование критической объемной концентрации пигментов, загустителей, поливинилацетатных красок, испытания на атмосферостойкость. Пьерэмбер** (The PVA story: what studies revealed on CPVC, thickeners, exposures. Pierrehumbert

R. C.), Canad. Paint and Varnish, 1956, **30**, № 12, 24—25, 46, 49—54 (англ.)

Проведены исследования критич. объемной конц-ии пигментов и роли загустителей в поливинилацетатных (ПВА) эмульсионных красках, а также испытания этих красок на атмосферостойкость. Установлено, что поливинилацетатная смола (ПС) с внутренним пластификатором (ВП) имеет лучшее сцепление с частицами пигмента, чем ПС с пластификатором, добавляемым к ней при изготовлении краски. Добавки, облегчающие пленкообразование (напр., гексиленгликоль), значительно улучшают связующую способность ПС. Добавки дибутилфталата и гексиленгликоля, хотя и увеличивают связующую способность ПС без ВП, но в меньшей степени, чем у эмульсий, изготовленных на ПС с ВП. Из испытаннных загустителей — альгинатов, казеината аммония, полиакрилатов, эфиров целлюлозы, коллоидальных глин, углеводородов, крахмалов оказались пригодными для ПВА-красок все, кроме альгинатов, которые неустойчивы к нагреву и имеют тенденцию к гелеобразованию в присутствии поливалентных катионов. Наилучшими загустителями являются метил- и гидроксиэтилцеллюлоза. ПВА-краски с тщательно подобранным составом оказались исключительно стойкими на кирпичных поверхностях в различных районах США. М. Гольдберг

52166. **Успехи производства пигментов в Японии. Мори,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, **8**, № 8, 717—721 (японск.)

52167. **Химия окиси хрома. Уэйсберг** (Chemistry of the chromium oxide pigments. Weisburg Harold E.), Paint. Ind. Mag., 1956, **71**, № 2, 11—14, 41 (англ.)

Сложность произ-ва окиси хрома, в особенности стадии ее прокалки, не позволяет воспроизвести его в лабор. условиях. Поскольку постановка эксперимента в заводских условиях требует больших затрат, был произведен теоретич. анализ отдельных стадий (по различным патентам) произ-ва этого пигмента с помощью химич. термодинамич. расчетов. К. Беляева

52168. **Новые красители и органические пигменты, их производство и применение. Шмид** (Nuovi coloranti a pigmento organici, loro fabbricazione e loro impiego. Scmid M.), Materie plast., 1956, **22**, № 11, 910—912 (итал.)

Приведена характеристика хромофталевых красителей (ХК) пигментного типа, получаемых сочетанием диазотированных ароматич. соединений с полиариламидами 2,3-оксинафтойной к-ты и отличающихся повышенным мол. весом. ХК не растворимы в органич. р-рителях и пластификаторах, светопрочны, стойки к действию высоких т-р, нетоксичны, хорошие диэлектрики. ХК хорошо переносят высокотемпературное отверждение (30 мин. при 350°) кремнийорганич. покрытий. Л. Песин

52169. **Красители для полиэфирных смол. Танигути,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, **2**, № 9, 782—786 (японск.)

52170. **Хроматография на бумаге продуктов восстановления нафтоллаков. Китахара, Хияма** (Kitahara Shinya, Hiyama Hachiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1187—1189 (японск.)

52171. **Влияние некоторых загустителей на реологию поливинилацетатных эмульсионных красок. Бейсден** (The influence of some thickeners on the rheology of polyvinyl acetate emulsion paints. Baseden G. A.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 1, 37—50 (англ.)

Исследовано влияние типа и кол-ва загустителя (I) на реологию поливинилацетатных эмульсионных красок, пигментированных рутильной TiO_2. В качестве I испытаны — метилцеллюлоза, этилоксиэтилцеллюлоза, натрийкарбоксиметилцеллюлоза низкой, нормальной и высокой вязкости, натрийполиакрилат. Введенный в краску I в значительной степени определяет форму кривых зависимости скорости сдвига от усилия сдвига. Легкость нанесения кистью соответствует наклону этих кривых. Различия в легкости нанесения кистью объясняются влиянием загустителя на состояние дисперсии TiO_2 в краске и стабильностью этого состояния при очень больших усилиях сдвига, которым краска подвергается при нанесении кистью. Натрийкарбоксиметилцеллюлоза в отличие от остальных испытывавшихся I влияет на агломераты TiO_2 таким образом, что они полностью разрушаются при усилиях сдвига, вызываемых движением кисти. М. Гольдберг

52172. **Рассмотрение некоторых факторов при составлении рецептур огнезадерживающих красок для покрытий по пропитанному антисептиками строевому лесу. Коберн, Моррис** (Some factors to consider when formulating fire-retardant coatings for preserved timber. Coburn S. K., Morris K. J.), Offic. Digest, 1956, 28, № 383, 1245—1260; Amer. Paint J., 1956, 41, № 6-B, 8, 45—48 (англ.)

Наиболее употребительным и эффективным антисептич. материалом. для пропитки железнодорожных деревянных конструкций является креозот, а также его смеси с каменноугольным пеком в соотношении 60 : 40 или с нефтяными остатками в соотношении 1 : 1. Пропитка производится при 90° под давлением, при этом отдельные типы конструкций, напр. рельсовые балки, шпалы, столбы, сваи и т. д. требуют применения определенного вида пропиточного материала, взятого в определенном кол-ве. Испытывались при контакте с огнем образцы из южной желтой сосны: непропитанные, пропитанные различными кол-вами отдельных антисептиков и окрашенные огнезадерживающими смоляными и асфальтовыми красками (рецептура не указана). Окраска производилась как непосредственно после пропитки, так и после выдержки пропитанных образцов в течение 18 месяцев. Установлено, что скорость горения, потеря в весе, а также состояние покрытия в значительной мере зависят от вида пропиточного материала и главным образом от его кол-ва. На этом основании автор делает вывод о том, что рецептура огнезадерживающих красок должна разрабатываться применительно к каждому виду конструкции. К. Беляева

52173. **Искусственная олифа, мумия и магнолит. Оранский Н. И.,** Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 201—207

Разработаны заменители олифы (I) для окраски деревянных и металлич. поверхностей минер. красками. Состав I на основе нафтената Mg (для покрытия дерева) (в вес.%): асидола 30, магнезита 5, лигроина 55, скипидара 10. Состав I на асфальтовой основе (для покрытия металла) (в вес.%): нефтяного битума 30, лигроина 60, мумии 10. Испытания показали, что срок защитного действия покрытий на основе указанных I составляет 1,5—2 года. Описаны охристые глины Дальнего Востока и получаемые из них пигменты (мумии). Содержание окиси Fe в пигменте $\sim$ 38%, укрывистость $\sim$30 *г/м²*. В. Мискинянц

52174. **Опыт приготовления и применения инсектицидных лаков и красок. Язиков Д. Ф., Рундквист В. А., Райгородская В. Я.,** Ж. Микробиол., эпидемиол. и иммунобиологии, 1957, № 8, 64—69

На судах проведены испытания действия инсектицидных масляных и эмалевых красок, содержавших ДДТ и малые кол-ва гексахлорциклогексана (I), на тараканов. Испытаны лаки и краски трех видов: с 5

и 10%-ным содержанием ДДТ, с 1,5, 2 и 5%-ным содержанием I, с 8%-ным содержанием ДДТ + 2%-ным содержанием I. Инсектициды при 40—50° легко и полностью растворяются в натуральной олифе и маслах с образованием гомог. р-ров. Инсектицидная масляная краска с 1,5%-ным содержанием I обеспечивает стойкий инсектицидный эффект в отношении тараканов, безвредна для людей, применяется, как обычная масляная краска, удовлетворяющая ГОСТу на белые масляные краски по высыхаемости, водостойкости, цвету и т. д. Кристаллич. ДДТ в кол-ве 10% показал хорошие результаты, воскообразный — в любой пропорции в красках дал неудовлетворительные результаты.

52175. **Сравнительная оценка наполнителей. Сонстхейген** (The value of extenders. Sonsthagen L. A.), Paint Manufact., 1957, **27**, № 3, 101—105 (англ.)

Установлено, что добавка микроталька, асбестина и их смесей с баритом и микродоломитом повышает вязкость алкидных белых эмалей и предупреждает образование плотных осадков при хранении в течение 12 месяцев, даже при условии разведения эмали до вязкости 30 сек. по Ф № 4. Помимо этого, сравнительные атмосферные испытания в течение 35 месяцев показали, что пигментные смеси из 40% ZnO, 20% TiO_2 с 40% микродоломита или с 40% асбестина (или с 20% микродоломита и 20% микроталька) позволяют получить лучшие покрытия на льняном масле, чем при использовании одних цинковых белил без наполнителей. К. Беляева

52176. **К вопросу изучения каталитической полимеризации высыхающих масел. Лопес-Моралес, Доадрио** (Contribucion al estudio de los productos obtenidos por estandolizacion catalitica de aceites secantes. López Morales F. J., Doadrio A.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 9-10, 541—548 (исп.; рез. англ.)

Проводилось сравнительное изучение процессов полимеризации льняного масла и рыбьих жиров, в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов применялись ксантогенаты Zn и Co, смеси смоляного масла и серы, малеинового ангидрида с серой, антрахинона с серой — при полимеризации льняного масла, смола супербекацит и смесь смоляного масла и серы — при полимеризации рыбьих жиров. Процесс контролировали по изменению вязкости, йодного и кислотного чисел. Лучшими катализаторами оказались ксантогенат Zn и смеси антрахинон-сера и смоляное масло-сера. Наиболее твердые, водо- и щелочестойкие пленки получены из штандолей, полимеризованных в присутствии ксантогената Zn и малеинового ангидрида и серы. М. С.

52177. **Сиккативы и добавки. Гарднер** (Driers and addition agents. Gardner Charles), Amer Paint J., 1957, 41, № 23, 77, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98 (англ.)

Подробно рассмотрены свойства различных сиккативов (С). При сравнении нефтенатов, таллатов и октоатов отмечается, что первые являются хорошими смачивающими агентами и могут вводиться при перетире пигментных паст, а последние успешно применяются в красках без запаха и в силиконовых смолах, но отличаются высокой стоимостью. Указывается на специфичное действие свинцовых С на эмали с Al-пудрой, заключающееся в том, что они препятствуют всплыванию пудры в покрытии. Замедление высыхания эмалей на таких пигментах как сажа, TiO_2, кадмиевые и железоокисные, происходящее за счет адсорбции С, можно предотвратить введением наряду с С паст, содержащих 44% Pb, 21% Co или порошка гидрата окиси Co, содержащего 62% Co. К. Беляева

52178. **Вопросы, возникающие при работе в окрасочном цехе. Часть 1, 2. Аусби** (Paint shop problems. 1, 2. Ousbey J. H.), Prod. Finish., 1957, 10, № 8, 74—78; № 10, 75—78 120 (англ.)

1. Рассмотрены некоторые ошибки при окраске и дефекты покрытий, являющиеся их следствием, предложены способы исправления дефектов.

2. Приведены указания о содержании в чистоте и порядке красочного цеха, об условиях хранения красок, о методах смешивания, процеживания и разбавления красок для обеспечения качества покрытий, об уходе за оборудованием и инструментом. Б. Шемякин

52179. **Защитные покрытия. Скофилд** (Protective coatings. Scofield Francis), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 9, Part 2, 1639—1642 (англ.)

Обзор литературы по новым видам и свойствам лакокрасочных материалов и покрытий (на основе эпоксидных смол, уретановые покрытия, силиконовые, виниловые, каучуковые и др.), выпущенных за последние 2 года. Библ. 54 назв. Т. Лохова

52180. **Снимающиеся покрытия на основе пластиков. Лоуэр, Кресси** (Plastics-based strippable coatings. Lower E. S., Cressey S.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 3, 83—85 (англ.)

Описаны материалы для изготовления легко снимающихся пленок, применяемых для временной защиты изделий, и способы нанесения этих материалов на поверхность. Покрытие «Crocell» из пластифицированной и сталибизированной этилцеллюлозы обладает прозрачностью, имеет толщину 1,25—2 *мм*, уд. в. 0,962 (15,5°), уд. теплоемкость 0,54, т. капл. 140—145°. Покрытие наносят погружением, нагревая предварительно изделие до 180° Крупные изделия погружают до половины объема, вынимают, охлаждают и после этого погружают их вторую половину, перекрывая первоначальный слой на стыке на 25 *мм*. Снятую пленку переплавляют и используют несколько раз. Применяют также пленки из этил- или ацетобутиратцеллюлозы, поливинилового спирта (они водорастворимы и не защищают от коррозии, но очень стойки к р-рителям и маслам), поливинилбутираля. Стойкие к химич. реагентам, трению и коррозии, изолирующие от действия тепла и тока поливинилхлоридные пленки получают путем применения дисперсий смолы в пластификаторе с добавлением ингибиторов коррозии и р-рителей. Хорошую защитную пленку получают также из каучукового латекса в сочетании с ингибитором. М. Гольдберг

52181. **Автоматическое окрашивание стальных пружин. Перфетто** (Coats steel springs automatically. Perfetto Al), Industr. Finish., 1957, 33, № 4, 32—33, 35—36 (англ.)

Описана технология массовой окраски или лакировки прецизионных стальных пружин (П). П насыпают из бункера в сетчатые барабаны, которые затем помещают в установку для окраски. При подъеме в установке бака с краской, снабженного кожухом, П окрашиваются, а после того как бак опустится, барабану придают вращательное движение в одном или (поочередно) в двух противоположных направлениях. Избыток краски с П сбрасывается центробежной силой, после чего П высыпают на противни, которые направляют в конвейерную сушильную камеру. М. Гольдберг

52182. **Применение полиэфирных смол для футеровки. Симада**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 572—573 (японск.)

52183. **Исследование вязкости растворов алкидных смол. Фрейер, Гейленкирхен** (Viskositätsuntersuchungen an Alkydharz-Lösungen. Freier H.— J., Geilenkirchen W.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 3, 105—110 (нем.)

Установлено, что вязкости р-ров алкидных смол (I),

со средней степенью уплотнения, наиболее низки в ксилоле и почти одинаковы в октане и метилциклогексане; вязкость р-ров высокоуплотненных I нарастают в значительной мере в ряду: ксилол, метилциклогексан и октан. Р-ры I в ряде промышленных образцов уайт-спирита, в котором кол-во ароматич. углеводородов колебалось от 10 до 30%, нафтеновых — от 1 до 30% и алифатич.— от 50 до 90%, обладали различными вязкостями. К. Беляева

52184. **Инфракрасный анализ эмульсионных политур. Мерфи, Швемер** (Infrared analysis of emulsion polishes. Murphy John E., Schwemer C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 116—126 (англ.)

Анализ в-в, входящих в состав эмульсионных политур производится (после их разделения) с помощью ИК-спектров. Приведены спектры некоторых смол, восков, эмульгаторов. М. С.

52185. **Визуальный контроль цвета. Колориметр Девиса — Брунинга. Брунинг** (Visual control of color. The Davis — Bruning colorimeter. Bruning A. J.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 383, 1297—1301 (англ.)

Описаны элементы физики колориметра, приведено описание его устройства и работы. М. Гольдберг

52186. **Измерение цвета с помощью «цветного глаза» I. D. L. Парл** (Color measurement with the I. D. L. color eye. Parle William C.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 383, 1293—1297 (англ.)

Описано применение колориметра, так называемого «цветного глаза I. D. L.» для заводского контроля окрашенной продукции и проверки интенсивности сухих пигментов. М. Гольдберг

52187. **Лакировка поверхностей из пластмасс. Бейелер** (Lackierungen von Kunststoff-Oberflächen. Beyeler Emil), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 95—97; Kunststoffe-Plastics, 1957, **4**, № 3, 313—316 (нем.)

Лакирование изделий из пластмасс (П), помимо декоративной цели, преследует снижение водонабухаемости и улучшение электроизоляционных свойств. Лучшей подготовкой поверхности конденсационных П (фенольных, аминных, эпоксидных, полиэфирных) является пескоструйная обработка или нанесение полиуретановых и эпоксидных грунтов воздушной сушки. После этого могут наноситься любые цветные покрытия как на масляной, так и на нитрооснове. Отмечаются трудности при лакировке полиэтилена вследствие плохой адгезии к нему всех материалов и полистирола вследствие его растворимости в большинстве лаковых р-рителей. Поэтому полиэтилен нуждается в спец. хим. или другой обработке поверхности (технология не указана). На полистирол рекомендуют наносить масляные или водоэмульсионные краски. К. Беляева

52188. **Использование дифференциального колориметра Гарднера для контроля продукции при операциях колерования. Хьюи** (Use of Gardner color difference meter for production control of shading operations. Huey Sam J.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 383, 1285—1293 (англ.)

Описаны методы перевода и интерпретации нетехнич. персоналом данных, полученных с помощью колориметра. М. Гольдберг

52189. **Специализированная лаборатория для испытания красок. Шрёдер** (Independent laboratory provides extensive facilities for paint testing. Schroeder Bernard A.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 12, 12, 14, 57 (англ.)

Кратко описаны методы испытаний, применяемые для определения свойств лакокрасочных материалов: атмосферостойкости — в везерометре и камере солевого тумана, скорости высыхания на автоматически регистрирующем приборе, т-ры вспышки по прибору Мартенса — Пенского, коэф. отражения и цвета по рефлектометру Гарднера, эластичности с помощью набора стержней различного диаметра, вязкости по вискозиметру Стормера, толщины и укрывистости свеженанесенного слоя. Указаны возможности применения ИК-спектрофотометра для определения чистоты материалов, идентичности их, колич. анализа смесей в-в. Приведены примеры применения ИК-спектроскопии при анализе лакокрасочных материалов. М. Гольдберг

52190. **Определение кислотного числа льняных масел, извлеченных из масляных красок. Давид** (Détermination de l'indice d'acide des huiles de lin extraites des peintures. David L. J.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 6, 224—225 (франц.)

К 200 *мл* краски добавляют 800 *мл* эфира (I), центрифугированием отделяют пигмент и сливают р-р в колбу. I отгоняют при 50—60° при барботировании CO_2 в течение 2 час., остаток от перегонки отгоняют под вакуумом в 1—2 *мм* рт. ст. при 150° в течение 25 мин. 3—5 *г* полученного масла растворяют в смеси 95%-ного спирта и бензола (3 : 1), добавляют 10—25 *мл* 0,1 н. спирт. р-ра щавелевой к-ты, нагревают 1 час и титруют в горячем состоянии 0,1 н. спирт. KOH по фенолфталеину при энергичном пермешивании. Одновременно проводят контрольный опыт с тем же колвом щавелевой к-ты. М. Пасманик

52191. **Определение твердых смол в связующих. Доппер, Валк** (Over de depaling von «harde harsen» in verfbindmiddelen. Dooper R., Valk J. A. M. v. d.), Verfkroniek, 1957, **30**, № 1, 10—11 (гол.; рез. англ.)

Исследовалась возможность колич. определения в масляных и алкидных связующих твердых смол (эфиров канифоли, канифольно-малеиновых, модифицированных, фенольных, кумароно-инденовых и др.), оказывающих значительное влияние на атмосферостойкость покрытий. Установлено, что для практич. целей вполне пригоден метод Каппельмейера для определения содержания масел в лаках при внесении небольшого изменения, заключающегося в проведении процесса омыления в таких условиях, при которых масла и алкидные смолы омыляются полностью, а твердые смолы остаются без изменений или минимально омыленными. К. Беляева

52192. **Адгезия прозрачного лака в поверхности различных металлов. Сибуя,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндэйпанфурэтто, 1957, № 45, 19—22 (японск.)

52193. **Окислительная деструкция покрытий на основе эпоксидных смол. Парк, Блант** (Oxidative degradation of epoxy resin catings. Park W. R. R., Blount Jesse, Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1897—1902 (англ.)

Степень деструкции (СД) определяли по изменению веса покрытий и по кол-ву O_2, поглощаемого ими (при т-ре 180 ± 0,2°). СД зависит от условий отверждения последнего слоя покрытия (возрастает при т-рах сушки >205°), мол. веса смолы (уменьшается с увеличением мол. веса). При толщинах пленок < 25 μ СД возрастает с уменьшением толщины, а пленки в интервале 25—200 μ окисляются с одинаковой скоростью. Проницаемость к гелию уменьшается по мере старения пленок. Изучали ИК-спектры пленок, предложен механизм окисления. М. С.

52194. **Применение ингибиторов в защитных покрытиях. II. Хроматные пигменты в органических покрытиях. Кронстейн, Куммерле** (Surface availability of inhibitors in protective coating systems. Part II. Chromate pigmentation of organic coatings. Kronstein Max, Kummerle H. F.), Paint and Varnish. Prod., 1956, **46**, № 13, 37—45 (англ.)

Описан метод определения влияния влаги, прони-

кающей сквозь защитное покрытие к хроматному соединению, применяемому в качестве ингибиторного пигмента, основанный на измерении миграции CrO'₄, выделяющегося из соответствующей соли при соприкосновении с влагой. Опыты проводили на прозрачной ацетилцеллюлозной пленке. На последнюю последовательно наносили два органич. покрытия, нижнее из которых содержало в-во, меняющее окраску при соприкосновении с CrO'₄, а верхнее содержало CrO'₄. Поверхность обоих органич. покрытий закрепляли бесцветным нитролаком. Пленку с покрытиями погружали в дистил. воду и через определенные промежутки времени отмечалось изменение окраски. Было установлено, что степень миграции CrO'₄ зависит от содержания хромата и от водостойкости примененного органич. связующего. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 16340. М. Ваньян

52195. **Оценка блеска органических покрытий. Часть 1. Стандартизация. Бенегал, Бос, Синха** (Gloss evaluation of organic coatings. Part I. Standartization. Benegal U. K., Bose S. K., Sinha B. N.), ISI Bull., 1956, 8, № 6, 219—225 (англ.)

Проведена работа по стандартизации прибора Лонга для измерения блеска под углом 45° и его использованию для классификации органич. покрытий по степени блеска. Установлено, что при использовании прибора со стеклянными эталонами можно получать правильные показания блеска для поверхностей с небольшим диффузным отражением (ДО). При значительных ДО в показания надо вводить корректирующий фактор 7%. У покрытий с небольшой укрывистостью показатель блеска увеличивается от блеска подложки. Для классификации покрытий по блеску предложена следующая шкала, выраженная в показаниях прибора: сильный глянец ⩾ 50; средний и полусредний глянец 30—49; «яичная скорлупа» 15—29; матовая «яичная скорлупа» 3—14; матовость 3. М. Гольдберг

52196. **Негорючие смывки для удаления старой краски. Часть III. Активаторы, сгустители, замедлители испарения. Беркли, Шёнхолз, Скрыпа** (Nonflammable paint strippers. Part III.— Activators, thickeners, evaporation retarders. Berkeley Bernard, Schoenholz Daniel, Skrypa Michael), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 10, 152, 157, 159, 161; № 11, 149, 151, 153 (англ.)

Современные смывки состоят из р-рителей, активаторов, усиливающих действие р-рителей, сгустителей, содействующих удерживанию пленки смывки на наклонной и вертикальной поверхностях, замедлителей испарения, ингибиторов коррозии и, иногда, эмульгаторов. Наиболее эффективной негорючей смывкой является смесь метиленхлорида с добавкой метанола (5%) с 1% муравьиной к-ты в качестве ускорителя (амины тоже применимы), но не в водн. системах, каустич. щелочи не совместимы с выбранным бинарным р-рителем и с 1,5—3,0% метилцеллюлозы, этилцеллюлозы или ацетилцеллюлозы в качестве сгустителей. В качестве замедлителей испарения р-рителей применяют воскоподобные в-ва. В смывающих составах применяют метилцеллюлозу с поверхностноактивным агентом. Часть II см. РЖХим, 1957, 75719. Б. Брейтман

52197. **Быстрозакрепляющиеся краски для офсетной печати. Малова Т. Н., Попова А. Л., Чулкова Т. Д.,** Полигр. произ-во, 1957, № 9, 17—19

Использование быстрозакрепляющихся красок, имеющих более высокую липкость по сравнению с обычными, дает возможность печатать на офсетной машине малоконсистентными красками (растекание 40—45 *мм*). При повышении печатания в этом случае качество оттиска не ухудшается и толщина красочного слоя не изменяется. М. Панфилов

52198. **Влияние проникновения типографской краски в бумагу на качество печати. Куп, Смит** (Penetration of ink into paper and its relevance to print quality. Coupe R. R., Smith A. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, 39, № 8, 579—604, Discus; 604—608 (англ.)

Скорость проникновения типографской краски в бумагу определялась двумя методами: объективным оптическим (приведена схема), путем автоматич. замера изменения кол-в отраженного света с помощью фотоэлемента, и визуально под микроскопом. Установлено, что скорость проникновения связующего в бумагу прямо пропорциональна давлению, применяемому при печатании, и зависит от скорости печатания, состава краски и типа бумаги, главным образом от ее пористости. Приведены кривые, иллюстрирующие эти положения. Отмечается, что наблюдаемое при печатании явление «пыления» обусловлено максим. пенетрацией связующего краски в бумагу при миним. проникновении при этом пигмента. К. Беляева

52199. **Холодные мастики для рулонных кровель. Серебряков А. С.,** Бюл. Центр. ин-т информ. М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, № 2, 31

За последние годы при устройстве кровель начали применять более простой, качеств., экономичный и безопасный «холодный» способ рулонных покрытий с помощью холодных мастик (в кол-ве 1 *кг/м²*), которые эластичны, не растрескиваются зимой и не стекают летом. Рекомендуется следующий состав: 50% битума марки 5, 20% зеленого масла и 30% асбеста 6—7; наносится гребком или щеткой; при т-ре воздуха < 0° мастику можно подогревать до т-ры ⩽60°, но не на открытом пламени. Чистые асфальтовые основания не требуют грунтовки, для других — применяют холодные грунтовки (в кол-ве 0,3 *кг/м²*, без подогрева) следующих рекомендуемых составов: 60% битума марки 5 и 40% бензина или 60% битума марки 3 и 40% зеленого масла. Тальковую посыпку рубероида до покрытия холодной мастикой следует снимать зеленым маслом или керосином, расход которых составляет 35 *г/м²*; слюдяная посыпка уничтожается металлич. щетками. При изготовлении холодных мастик в построечных условиях составы и рецептуры должны быть предварительно апробированы. Б. Шемякин

52200 С. **Минеральные пигменты. Общие инструкции по испытанию** (Anorganische Pigmente. Allgemeine Prüfvorschriften). Стандарт ГДР, 3336, 1957

52201 С. **Минеральные пигменты. Белила свинцовые** (Anorganische Pigmente. Bleiweiß). Стандарт ГДР, 3339, 1957

52202 С. **Минеральные пигменты. Сурик свинцовый** (Anorganische Pigmente. Bleimennige). Стандарт ГДР, 3338, 1957

52203 С. **Минеральные пигменты. Литопон** (Anorganische Pigmente. Lithopone). Стандарт ГДР, 3341, 1957

52204 С. **Метод определения стойкости лаковой изоляции проволоки к действию растворителей и пропитывающих средств путем измерения ее твердости карандашами** (Methode zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Imprägniermittel der Isolation von lackisolierten Drähten durch Härtemessung mit Bleistiften). Швейц. стандарт 23715, 1956

52205 П. **Метод изготовления сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида — высококачественного сырья для лаков. Беккер** (Verfahren zur Herstellung von als Lackrohstoffe besonders geeigneten Mischpolymerisaten des Vinylchlorids und des 1,1-

Dichloräthens. Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955456, 3.01.57

Метод состоит в совместной полимеризации винилхлорида (I), винилиденхлорида (II) и третьего полимеризующегося винилового соединения (эфиры акриловой и метакриловой к-т, акрилонитрил, стирол и его производные) и регулятора (диалкилксантогендисульфиды (III), алифатич. хлорированные углеводороды,— хлороформ, четыреххлористый углерод). Колич. содержание I и II в их смеси не должно быть <15% для каждого из них (наиболее благоприятное соотношение 1 : 1). Колич. содержание третьего винилового соединения, по отношению к сумме первых двух, должно быть в пределах 1—20% (для стирола 1—10%). Кол-во добавляемого регулятора зависит от заданной вязкости конечного продукта и обычно меняется для III в пределах 0,05—0,5%. **Пример** (в вес. ч.). 429 I, 513 II и 45 стирола в герметичном, заполненном N_2 автоклаве эмульгируют в р-ре, состоящем из 50 Na-солей сульфоновых к-т парафинов с длинной цепью и 1100 воды. Для стабилизации эмульсии прибавляют 2 пирофосфата Na. После добавки 10 персульфата K и 1 III эмульсию нагревают до 45°, при которой начинается полимеризация. После полимеризации 25, 50 и 75% мономеров каждый раз в среду добавляется дополнительно по 1 III. Практически полимеризация заканчивается через 70 час. Полученный латекс может после добавки 30 вес. ч. эфира бензил-*n*-оксидифенил-полигликоля применяться для окраски дерева, камня, бетона и др. Для выделения сополимера латекс после нейтр-ции размешивается в течение 24 час. с 5 феноксипропеноксида. Добавкой р-ра поваренной соли изолируется тонкодисперсный полимеризат (содержащий 63,9% Cl) с величиной K ~ 36. Продукт дает прозрачные р-ры с ароматич. углеводородами, сложными эфирами, кетонами, хлорированными углеводородами и хорошо совместим с высыхающими маслами, искусств. и натуральными смолами. Н. Гарденин

52206 П. Сополимеры винилароматических соединений, эфиров жирных кислот и эпоксидных смол и растительного масла. Фрейжер (Copolymers of vinyl aromatic compound, fatty acid ester of epoxy resin and a vegetable oil. Frazier Charles) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2736717, 28.02.56

Новый тип смол получают сополимеризацией стирола (I) (или его производных) с ненасыщ. эфирами, получаемыми при р-ции жирных к-т (или их низших алкильных эфиров) с эпоксисмолами (ЭС), в присутствии высыхающих масел. ЭС получают р-цией двухатомных фенолов с бифункциональными галоидгидринами (напр., ди-(*n*-оксифенил)пропана и эпихлоргидрина). Смолы этого типа обладают повышенной адгезией, устойчивостью к к-там и щелочам и применяются для получения покрытий. Р-цию I с эфирами ЭС проводят в присутствии инертного р-рителя (с т. кип. выше 110° и каури-бутанольным числом 24—100) и перекисного катализатора, эффективного при т-ре 130—215°, при которой проводят р-цию. Катализатор типа *трет*-диалкилперекиси или *трет*-гидроперекиси применяют в кол-ве 0,5—5 вес.% (предпочтительно 1—2 вес.%). В качестве катализаторов используют 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)-бутан, *трет*-арилбутилгидроперекись, а также перекиси ди-*трет*-арилбутила, *трет*-арилбутилпропила, *трет*-арилбутилпентаметилена и др. В качестве р-рителя пригоден любой инертный, органич. р-ритель, одновременно растворяющий I и эфир ЭС, напр.: ксилол, керосин, толуол, тяжелые нефтяные фракции, обогащенные ароматич. углеводородами, а также ряд р-рителей нефтяного происхождения. Предпочтительно применение р-рителей с каури-бутанольным числом 35—45. Применение перечисленных р-рителей характерно для данного способа получения смол, в отличие от ранее известных способов, где применяют ароматич. или алифатич. р-рители в сочетании с терпенами. Применяемая ЭС должна иметь т. пл. ~ 105°. Напр., для получения эфира ЭС и жирных к-т 66,5 ч. ЭС и 98 ч. жирных к-т таллового масла нагревают до окончания этерификации, что определяют по величине кислотного числа (~8). Для получения конечного сополимера к 36 ч. полученного эфира смолы, помещенного в реактор с обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 36 ч. обезвоженного касторового масла и 48 ч. I. Затем добавляют 1%-ный р-р перекиси ди-*трет*-арилбутила в 80 ч. нефтяного р-рителя (пределы кипения 156—206°) и смесь кипятят 5 час. Полученная смола должна иметь вязкость 8,84—10,70 *пуаз* при 25°. С. Сосин

52207 П. Способ получения красок, содержащих аминокислоты белка. Монтерман (Paint containing an amino acid from protein and a process of making it. Monterman William A.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2758938, 14.08.56

Способ получения высококачественных красок (K), легко наносимых кистью, на которых не образуется поверхностной пленки при хранении их в бидонах при доступе воздуха, состоит в том, что в K добавляют небольшое кол-во р-ра, содержащего 25—45% аминокислот и имеющего pH 5—6,5. Смесь примерно шести аминокислот, получаемых при кислом гидролизе, в присутствии неорганич. к-ты (HCl или H_2SO_4) белка пшеничной клейковины, из которого, хотя бы и неполностью, удалены глутаминовая к-та и тирозин, добавляют в K до содержания в них 0,4—1,1% аминокислот. Кол-во добавки зависит от типа краски, желаемой консистенции и может составлять ~ 11,2—29,8 *г/л*. **Пример.** 70,75 *г* фракции продукта гидролиза белка пшеничной клейковины в pH ~ 5,5 добавляют к 3,8 *л* обычной краски для внешних покрытий. Получаемый красочный состав содержит ~ 18,6 *кг* свинцовых углекислых белил, ~ 9,3 *кг* ZnO, ~ 3,3 *кг* асбестина, ~ 11,7 *кг* льняного масла, ~ 2,5 *кг* живицы и сиккатива и ~ 0,38 *кг* водн. фракции продукта гидролиза с содержанием 39% аминокислот. Б. Шемякин

52208 П. Безмасляные тертые краски. Шюц (Farbpasten. Schütz Albrecht) [Dr. Kurt Herberts & Co. vorm. Otto Louis Herberts]. Пат. ФРГ 933705, 29.09.55

Патентуются тертые безмасляные краски (K), содержащие не растворимые в воде мыла, пигменты и р-ритель. K имеют мазеобразную консистенцию, обеспечивающую возможность нанесения кистью, щеткой и тампоном без дополнительного разведения или при добавке небольших кол-в бензина или воды. K служат для получения быстросохнущих, не смачивающихся водой камуфляжных покрытий, способных наноситься в любых метеорологич. условиях и даже непосредственно на влажную поверхность. Перекраска осуществляется по старому хорошо высохшему слою K или после смывки его бензином. Пример приготовления K (в *кг*): 8,4 абиетиновой к-ты и 3,6 синтетич. жирной к-ты, содержащей ≥20 атомов C, нагревают до 170°, после чего вводят 1,0 ZnO. K охлажденной до 120° смеси добавляют р-р 1,5 абиетиновой к-ты, 0,5 окисленного монтан-воска и 1,1 ксиленол-*n*-толуолсульфоновой к-ты в 4,0 декагидронафталина и 4,0 бензина. При т-ре ~ 20° полученную смесь перетирают со смесью пигментов (70 литопона, 3,3 желтого железоокисного, 1,25 виноградной черни, 0,15 красного железоокисного пигмента и 1,1 ганзы желтой). Для полу-

чения аммонийных мыл полученную тертую краску тщательно перемешивают с 1,5 NH_4OH (25%-ный).

К. Беляева

52209 П. **Состав силоксанового покрытия и способ его применения.** Уайт (Siloxane coating composition and process for applying the same. White Robert W.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2743192, 24.04.56

Патентуется состав для пигментированного органосилоксанового покрытия, содержащего определенное крит. соотношение чешуйчатого Al-пигмента и тонкомолотого неорганич. теплостойкого пигмента, для получения покрытия с наилучшей теплостойкостью. Состав содержит 100 ч. растворимой в р-рителе(толуоле, ксилоле и других ароматич. р-рителях и их смесях) термореактивной органосилоксановой смолы (I), 70—125 ч. тонкомолотого чешуйчатого Al-пигмента, со средним размером частиц проходящих через сито с 325 меш, 12—20% (или предпочтительно 14—18%) от веса Al-пигмента, тонкомолотого тугоплавкого неорганич. в-ва (II) или графита той же степени дисперсности и 60—300 ч. р-рителя для I. Компоненты тщательно смешивают, вес. соотношение Al-пигмента и II с I должно составлять 0,8—1,5. В качестве последней может быть фенилметилсилоксан при соотношении общего числа C_6H_5- и CH_3-групп к Si, равном 1,3—1,95 (или особенно рекомендуемом соотношении 1,5—1,8). В качестве II применяется TiO_2 со средним размером частиц 7—20 μ; можно также применять Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, слюду, Sb_2O_3, Zn-пыль и др. Состав наносят кистью, распылением или окунанием, высушивают на воздухе в течение 4 час., а затем подвергают горячей сушке в течение 4 час. при т-ре 200—300°. При нанесении двух (или более) слоев покрытия, каждый из них высушивают на воздухе в течение 4 час., а затем все покрытие высушивают в течение 4 час., при т-ре 200—300°. Покрытие применимо для углеродистой и нержавеющей стали, алюминия, меди и подобных материалов.

Б. Шемякин

52210 П. **Метод получения ровной поверхности на шероховатой подложке.** Гир, Пепер (Method of forming a smooth surface on a substratum. Gier Johannes de, Peper Jan) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Канадск. пат. 520055, 27.12.55

Метод получения ровного тонкого лакового слоя на шероховатой подложке заключается в том, что перед лакировкой все неровности подложки заполняются инертной по отношению к ней и не смешивающейся с лаковыми р-рителями жидкостью. В качестве последней для нитроцеллюлозного лака на этилацетате может быть спирт, а в случае других р-рителей — вода. После высыхания лака с образованием тонкой ровной пленки, которая удерживается на выступах обработанной указанным путем поверхности, вода или спирт испаряются из углублений.

К. Беляева

52211 П. **Способ получения химстойкой лакировки.** Шейбер (Verfahren zur Herstellung chemisch widerstandsfähiger Lackierungen. Schieber Hans Ernst). Пат. ФРГ 950627, 11.10.56

Способ получения химстойкой лакировки для внутренней поверхности хим. аппаратов, резервуаров и т. п. состоит в нанесении поверх основного лакового защитного покрытия горячей сушки (I), отверждаемого при помощи жидкого или газообразного теплоносителя, защитного временного покрытия (II), стойкого к непродолжительному воздействию такого теплоносителя (напр. пара, горячей или кипящей воды, минер. масла) с т-рой 50—250°. II, находясь между I и теплоносителем, должно полностью исключать, во всяком случае до полного отверждения I непосредственное соприкосновение I с теплоносителем. В качестве II можно применять пленки из синтетич. смол, металлич. фольгу, специально обработанную бумагу, пленки из восковых композиций, поливинилового спирта и т. д. в виде одно- или многократного покрытий (соответственно их пористости), которые в дальнейшем можно было бы легко удалять после их набухания под воздействием горячей воды, пара или при помощи р-рителей. В качестве II рекомендуется применение каталитически отверждаемых лаковых фенольных смол, продуктов р-ции полиэфиров с ди- и триизоцианатами, диолефиновых полимеров с ускорителями вулканизации (напр., серой) или без них. Целесообразно между I и II наносить абсорбирующий изоляционный слой для связывания летучих продуктов расщепления II; для этого пригодны силикагель, активированный уголь, бентонит и другие в-ва в подходящем связующем (водн. р-ре клея, дисперсии пластич. в-в, р-ры искусств. смол. и т. д.).

Б. Шемякин

52212 П. **Раствор и способ для очистки и покрытия металлических поверхностей.** Сомерс (Solution for and method of cleaning and coating metallic surfaces. Somers Richard I.) [Parker Rust Proof Co.]. Пат. США, 2762732, 11.09.56

Способ обработки металлич. поверхностей (напр. железной, алюминиевой, цинковой или из их сплавов), а также ранее покрытых хим. способом поверхностей состоит в нанесении на такие поверхности и высушивании на них до образования пленки р-ра или дисперсии, содержащей (в объемн. ч.) в качестве основных ингредиентов 40—90 *трет*-C_4H_9OH, 10—60 углеводородного р-рителя, до 30 воды и 0,025—10% (от общего веса р-ра) хромовой к-ты. Р-ры можно наносить распылением, кистью или окунанием. Высохшая пленка делает поверхность более восприимчивой к последующей окраске и имеет вес ~0,003—10 *мг* на 0,09 *м*². Примерный состав может содержать 100 *мл* алифатич. углеводорода с т. кип. 180—207°, 200 *мл* *трет*-C_4H_9OH, 33 *мл* воды и 0,6 *г* хромовой к-ты.

Б. Шемякин

52213 П. **Метод и аппарат для определения критической объемной концентрации пигмента.** Асбек (Method and apparatus for determining critical pigment volume concentrations. Asbeck Walter Karl [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2751782, 26.06.56

Патентуется метод определения крит. объемной конц-ии пигмента (С) в системе пигмент — связующее (ПС), содержащей известный объем пигмента. Способ состоит в постадийном колич. измерении объема ПС в фильтровальной ячейке (ФЯ) известного объема, отфильтровывании избытка связующего из ПС при оставлении в ФЯ фильтровальной лепешки — отжатого осадка (О) и определении кол-ва жидкости, не смешивающейся с О, необходимой для наполнения ФЯ. Объем О определяют как разность между известным объемом ФЯ и кол-вом добавленной жидкости. С пигмента, содержащегося в объеме ПС рассчитывают по объему О. Приведены схематич. рисунки прибора, иллюстрирующие его применение для определения С пигмента.

Б. Шемякин

52214 П. **Состав для местной изоляции трафарета.** Конли (A sencil filler solution. Conley Earl G.), Пат. США 2731356, 17.01.56

Патентуется состав (С), применяемый для изоляции отдельных участков трафарета, изготовленного на шелковой сетке, и дающий возможность наносить неполный рисунок. С содержит р-р 80 ч. метилцеллюлозы и 20 ч. триэтаноламина (или сульфированного касторового масла) в смеси р-рителей — метиленхлорида, дихлорэтилена, CCl_4 и CH_3OH. С негорюч., покрытие из него быстро высыхает, легко удаляется протиркой водой и обладает стойкостью к типограф-

ским краскам и р-рителям, применяемым при печатании. К. Беляева

52215 П. Яркие печатные краски (Anti-mistprinting inks) [Huber Corp., J. M.]. Англ. пат. 732414, 22.06.55

В качестве агента, обеспечивающего яркость тона печатных красок (ПК), патентуется суспензия высокодисперсного бентонита (Б) в несмешивающейся с водой жидкости. Б обрабатывают для набухания заранее в воде, формамиде или в р-рителе с высокой диэлектрич. постоянной (напр., водн. р-ре N-метилацетамида) или вводят непосредственно при изготовлении ПК. Примеры: а) к газетной ПК, содержащей минер. масло, сажу и гильсонит, добавляют лецитин и воду и включают перемешивание, после чего вводят Б и перемешивают до полного поглощения Б воды; б) к ПК, аналогичной по составу указанной выше, добавляют сначала смесь Б с октадециламином и затем, после перемешивания, воду. Полученную смесь выдерживают в течение 24 час. К. Беляева

52216 П. Лак для типографской краски. Вут (Printing ink and varnish therefor. Voet Andries) [J. M. Huber Corp.]. Канадск. пат. 512744, 10.05.55

Лак для типографской краски содержит смесь алифатич. р-рителя, типа формамида, с нейтр. и смешивающимися с водой р-рителями (гликолем, простыми или сложными эфирами гликоля с 2—8 атомами С), которые способны растворять лигнин в кол-ве ⩾5 вес. %, а также смеси этих р-рителей с 2 вес. ч. воды. В качестве связующего вводят 10—40 вес. % азотистокислой соли лигнина (растворимой в воде в кол-ве⩾5 вес. %) с константой диссоциации $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-7}$, содержащей свободное основание с такой же константой диссоциации и упругостью пара 17 *мм* рт. ст. при 20° в кол-ве⩽ 0,55 *мэкв* на 1 *г* лигнина в соли. К. Беляева

См. также: Развитие нефтехимической пром-сти 51178. Действие радиации на полимеры 52533. Желатинизация при поликонденсации 52554. Механические св-ва и химич. строение 52019. Отверждение смол: новолачных 52555; полиэфирных 52556. Фенол из кумола 51191. Смолы: эпоксидные 52042—52044. Мочевинные и меламиновые 52047. Защитное действие покрытий 50743. Техника безопасности при окраске распылением 50805. Защитные покрытия по стали 50717, 50747. Покрытие бумаги полиэфирными смолами 52404. Определение характеристической вязкости 52512

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

52217. Усовершенствование способа изготовления губчатой резины. Зинн (Beitrag zur Verbesserung des Schaumgummi-Verfahrens. Sinn G.), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 1, WT13 (нем.)

Описаны латексные пены, коагуляция которых происходит только при нагревании до определенной т-ры. Э. Тукачинская

52218. Производство маканых изделий. Саттон («Dipped goods,» processing and production. Sutton S. D.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33/4, № 6, P218—P227. Discuss., P227—P228 (англ.)

Обзор изготовления маканых изделий (МИ), напр. перчаток, главным образом из натурального латекса (Л) или вультекса. Дана сравнительная оценка произ-ва МИ из Л и клеев. Рассмотрены принципы приготовления латексных смесей, перечислены применяемые методы (макание, ионное отложение, желатинирование), коагулянты (HCOOH, CH_3COOH и ее соли, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и сенсибилизаторы ($CaCl_2$, $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$, поливинилметиловый эфир, трипсин). Во избежание миграции на поверхность готовых изделий гидрофильных ингредиентов МИ промывают холодной водой с последующей обработкой (для устранения клейкости) паром давл. 0,7 *ати* или горячей водой. Промывные воды, содержащие Л, пропускают через яму с золой, на поверхности частиц которой происходит коагуляция. МИ сушат паром, электрообогревом, горячим воздухом и ИК-лучами при 27—50°. Для изготовления МИ применяют также неопреновые Л, стабилизованные NH_3 или моноэтиламином, и клей, стабилизованный пиридином. Даны схема и описание высокоавтоматизированного произ-ва МИ из Л, включающего нагрев форм, их макание в коагулянт, высушивание, погружение в смесь, промывку, сушку, вулканизацию и снятие МИ с форм. Автоматически регулируются вязкость и т-ра смеси, осуществляется кондиционирование воздуха и др. Приведено фото аппарата для контроля скорости потока, сушки и толщины изделий при нерерывном произ-ве трубок из Л. И. Шмурак

52219. Составы для пропитки шинного корда на основе бутилового латекса. Миллер, Робисон (Butyl latex tire-cord adhesives. Miller A. L., Robinson S. B.), Rubber World, 1957, **137**, № 3, 397—403, 460 (англ.)

При конденсации (К) на корде в системе латекс (Л) — резорцинформальдегидная смола (РФС) происходит полимеризация образующихся фенолоспиртов и их р-ция с активными атомами Н корда и с аллильным Н полимера. На скорость и характер К влияет кол-во катализатора (NaOH). Лучшая прочность связи (ПС) корда с резиной достигается при pH 8—9 для бутадиенстирольного и бутилового Л. При созревании системы Л — РФС идет К РФС, ведущая к росту pH из-за связывания резорцина (I), и р-ция Каниццаро, переводящая CH_2O в CH_3OH и HCOOH, ведущая к падению pH. При начальном pH >8,7 первая р-ция маскирует вторую. Достаточную ПС дают >0,43 моля I + CH_2O на 100 *г* Л при соотношении CH_2O : I = = 2—6 (при pH 8 оптимальное соотношение CH_2O : I = = 4). Сильный отжим пропитанного корда не рекомендуется, так как после снятия отжимного давления РФС с поверхности гидрофильного корда впитывается внутрь, что снижает конц-ию РФС на поверхности и ведет к падению ПС. Приведены микрофотографии срезов корда, пропитанного с разным отжимом. Подробно описан новый метод испытания ПС (J-метод), применявшийся наряду с Н-методом. Образец для испытания — лопатка, куда завулканизована нить корда таким образом, что при испытании образца она не попадает в зажимы динамометра. Кривая нагрузка — удлинение образца имеет 2 максимума, соответствующие началу разрушения обоих концов нити и 2 минимума, соответствующие его окончанию. Приведены результаты ускоренных испытаний обычных и бескамерных шин из бутилкаучука с вискозным и найлоновым кордом, пропитанным бутиловым латексом с РФС. Ходимость шин удовлетворительна. Приложены рецепты каркасных резин из бутилкаучука и НК с бутадиенстирольным каучуком. И. Шмурак

52220. Метод определения температуры разложения высокополимеров. Охрименко И. С., Феофанов А. П., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 333—335

Описана методика определения т-ры разложения (ТР) каучука и продуктов его структурирования по числу пузырьков газа, выделяющихся из испытуемого образца (100—300 *мг*), нагреваемого под слоем сплава Вуда. Для СКБ при трех параллельных определениях найдена ТР 300, 305 и 303°; после тепловой обработки

на воздухе и под давлением ТР повысилась до 355° и 392°. Л. Песин

52221. **Исследование хлорирования каучука и продуктов частичного хлорирования.** **Трусье** (Contribution é l'étude de la chloration du caoutchouc et des produits de chloration partielle. Troussier Maurice), Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 3, 229—236, 254 (франц.; рез англ.)
Исследование механизма хлорирования каучука. Э. Т.

52222. **Краткий обзор развития синтетических каучуков.** **Николинский** (Кратък обзор върху развитието на синтетичния каучук. Николински П. Др.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 9, 7—10 (болг.) Библ. 27 назв. Д. С.

52223. **Синтетический каучук.** **Педерсен** (Syntetisk gummi. Et halvt århundredes arbejde — på vej ind i fremtiden Pedersen H. Leth), Vorviden, 1957—1958, № 9, 279—288 (датск.)
Обзорная статья. Д. С.

52224. **Бутилкаучук.** **Спаркс** (Utvecklingen av butylgummi. Sparks William J.), Plastvärlden, 1958, 8, № 1, 22—23, 25—30; Tekn. tidskr., 1958, 88, № 6, 107—111 (шведск.)
Обзорная статья. Д. С.

52225. **Новейшие достижения в переработке и применении бутилкаучука.** **Лосфелт** (Progrès récents dans la mise en oeuvre du butyl-caoutchouc. Loosfelt G.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 9, 878—890, 925, 932, 933, 935 (франц.; рез. англ., исп., нем.)
Обзор применения бутилкаучука в произв-ве шин. Ю. Марголина

52226. **Новейшие достижения в переработке и применении бутилкаучука.** **Эдуардс, Стори** (Progrès récents dans la imse en oeuvre du caoutchouc butyle. Edwards D. C., Storey E. B.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 8, 74—79; № 9, 70—72, 75—76 (франц.)
См. предыдущий реферат

52227. **Исправление к статье Долгоплоска Б. А. и др. «Карбоксилсодержащие каучуки»**, Каучук и резина, 1957, № 11, 40
См. РЖХим, 1958, 19945, 30936.

52228. **Смешение эластомеров типа кель-F.** **Робб, Хонн, Вулф** (Recent developments in compounding Kel-F elastomers. Robb Lester E., Honn Francis J., Wolf David R.), Rubber Age, 1957, 82, № 2, 286—290 (англ.)
Описаны свойства кель-F (I) 3700 и 5500. Т. стекл. −15 и 8°. Резины из первого обладают более высоким сопротивлением разрыву, модулями и относительным удлинением. Деструкция I в р-ре наблюдается лишь при т-ре > 232°. Вулканизацию I производят 3 вес. ч. перекиси бензоила и 10 вес. ч. ZnO на 100 вес. ч. I. В качестве наполнителей в перекисных резинах применяют белые сажи или барит. Применение кислых саж или органич. оснований недопустимо. Активными вулканизующими агентами I являются полиамины, напр. триэтилентетрамин или гексаметилендиамин (II). Вулканизаты с аминами обладают высокой прочностью, низким остаточным сжатием и высоким сопротивлением тепловому старению. Окислы металлов активируют вулканизацию и увеличивают теплостойкость резин. Для устранения скорчинга применяют соль II, разлагающуюся при 54—76° с образованием II и CO_2. Оптимальная дозировка II 2 вес. ч. на 100 вес. ч. I. В качестве наполнителей в резинах, вулканизованных аминами, применяют печные, термич. сажи или барит, которые повышают твердость и модули вулканизатов. Мягчителем в смесях из I служит низкомолекулярный полихлортрифторэтилен с β-лой $Cl-(CF_2CFCl)_n-Cl$ (фирменное название кель-F = 200) в кол-ве 15—20 вес. ч. на 100 вес. ч. I, улучшающий рабочие свойства, не влияя на хим. и теплостойкость изделий. Резины из I обладают высоким сопротивлением истиранию и разрыву, что объясняется кристаллизацией I. При старении 60—80 дней при 204° резины теряют менее 25% исходной прочности и относительного удлинения. Изделия из I могут длительное время работать при соприкосновении с дымящей HNO_3, олеумом, 90%-ной H_2O_2, р-рами фосфорной к-ты, жидким O_2 или горячим маслом. I можно применять для изготовления герметич. прокладок, диафрагм, втулок для насосов, служащих для перекачки указанных в-в, а также HCl или $TiCl_4$. В случае кель-F 5500 для получения резин с высокой хим. стойкостью применяют смолу кель-F 800. И. Туторский

52229. **Закономерности превращения работы в тепло при адиабатическом деформировании резин из бутил-каучука.** **Вотинов М. П., Кувшинский Е. В.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 11, 2554—2556
Изучали термоупругие свойства резин из бутилкаучука при адиабатич. растяжении, осуществлявшемся на спец. установке со скоростью 100% в 1 сек. (РЖХим, 1956, 36066). При этом в начале наблюдается охлаждение образца, максим. значение которого составляет 0,3° для ненаполненных резин и 1° для сажевых резин при относительной длине λ 2—2,5. В дальнейшем имеет место повышение т-ры, достигающее для ненаполненных резин 12° при λ 9, а для сажевых 22° при λ 9—10. Для ненаполненных резин зависимость повышения т-ры от работы деформации до λ 7,2 имеет прямолинейный характер, при бо́льших деформациях наблюдается резкий подъем т-ры, что связано с кристаллизацией каучука при растяжении. При медленном растяжении кристаллизация отмечается при λ 6. Для наполненных резин с 60 вес. ч. газовой сажи кристаллизации при адиабатич. растяжении не наблюдается вплоть до λ 9,6. М. Хромов

52230. **Исследование резин, применяемых в качестве уплотнителей агрегатов гидравлической системы самолета, на всестороннее изотермическое сжатие.** **Леонтьева В. П., Слонимский Г. Л.**, Тр. Моск. авиац. ин-та, 1957, вып. 93, 5—20
В изотермич. условиях определяли всестороннее сжатие резин из НК, СКБ, СКСВ и нитрильных каучуков при давлениях до 500 *кГ/см²*. Определение сжимаемости (С) производили на спец. установке. Резиновый образец помещали в толстостенный цилиндр, заполнявшийся спиртоглицериновой смесью, служившей для передачи давления от поршня на образец. Изменение объема резины при сжатии определяли по разности между суммарным изменением объема и изменением объема жидкости, определявшейся в независимом опыте. С зависит от типа резин и при давлениях в 500 *атм* составляет 1,3—1,8%. Наибольшей С обладают резины из неполярных каучуков НК и СКБ, наименьшей — резины из полярных каучуков. У нитрильных каучуков С уменьшается с увеличением содержания нитрильных групп. Коэф. С резин находятся в сложной зависимости от давления, для нитрильных каучуков наблюдается их возрастание, а для СКСВ — значительное уменьшение. При давлениях в 500 *атм* модули объемного сжатия у разных резин имеют значения от 2,8 до $3{,}8 \cdot 10^4$ *кГ/см²*. Релаксация давления при всестороннем изотермич. сжатии в условиях заданного объема системы резина — жидкость наблюдается в первоначальный период испытания (30—40 мин.), в дальнейшем давление мало меняется. М. Хромов

52231. **Определение теплового расширения резин и влияние на их механические свойства совместного действия всестороннего давления и температуры.** **Леонтьева В. П.**, Тр. Моск. авиац. ин-та, 1957, вып. 93, 21—38

Изучали изменение объема резин из нитрильного каучука, СКСВ и НК, наполненных ламповой сажей, при нагревании от —40 до 80°, а также влияние совместного действия всестороннего давления и т-ры на механич. свойства указанных резин. Образцы помещали в сосуд, заполнявшийся жидкостью. Суммарное изменение объема резины и жидкости при нагревании определяли по изменению уровня жидкости в тонкой бюретке, соединенной с сосудом. Изменение объема резины определяли по разности между суммарным объемом и объемом жидкости. У полярных СК объем при нагревании изменяется в меньшей степени, чем у неполярного НК. У НК при т-рах 0—16° наблюдается излом на кривой зависимости изменения объема от т-ры, что связано с кристаллизацией каучука. Общее изменение объема резин при т-рах —40 — +70° составляет 6—9%. Коэф. объемного расширения у НК и СКСВ уменьшается с т-рой, а у нитрильного каучука практически не меняется. Испытание на всестороннее сжатие производили на рычажной гидравлич. машине, сжимая жидкость и помещенный в нее образец до 325 *атм*. Затем сосуд с жидкостью и резиной нагревали до 80°. Вследствие теплового расширения давление в сосуде дополнительно повышалось на 400—445 *атм*. Повышение давления линейно зависит от т-ры и мало зависит от первоначального давления. Резины, подвергавшиеся многократному действию всестороннего давления до 500 *атм* и длительному нагреванию при 80°, уменьшают деформацию одноосного сжатия на 20—26%. По величине сжимаемости и коэф. теплового расширения свойства резин близки к свойствам жидкостей. М. Хромов

52232. О режиме и законе трения резины при смазке в области больших скоростей и нагрузок. Кольченко А. В., Силин А. А., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 714—716

Исследовали трение в осевом резино-металлич. подшипнике, применяемом в турбобурах. Обрезиненный подпятник прижимался к отшлифованному по 6-му классу чистоты вращающемуся стальному диску. Нагрузку на подпятник задавали гидравлич. способом. Момент трения между подпятником и диском измеряли с помощью гидравлич. датчика. Смазку и охлаждение трущихся поверхностей производили водой. Коэф. трения (μ) при наличии водяной смазки и нормальном давлении в 21 *кГ/см²* уменьшается со скоростью скольжения. Наиболее резкое уменьшение μ наблюдается при малых скоростях (до 2 *м/сек*), что, по-видимому, связано с утолщением смазочного слоя и вследствие этого уменьшением энергии, затрачиваемой на деформацию поверхностного слоя резины, вызываемую взаимодействием выступов металла и резины. Сила трения при скорости скольжения 4,8 *м/сек* с увеличением нормальной нагрузки (P) вначале резко возрастает, а затем стремится к постоянной величине. При очень больших P начинается дальнейшее ее увеличение из-за выдавливания смазки. Область P, где сила трения мало меняется, возрастает с увеличением смазки. $1/\mu$ линейно возрастает с увеличением P, причем в большей мере при недостаточной смазке, чем при обильной. Линейный рост $1/\mu$ при недостаточной смазке наблюдается в интервале давлений до 15 *кГ/см²*, а при обильной смазке — в интервале до 60 *кГ/см²*. При больших P величина μ стремится к росту. μ покоя возрастает с увеличением продолжительности контакта поверхностей, по-видимому, вследствие выдавливания смазки. Наиболее резкое возрастание μ покоя наблюдается в течение нескольких секунд после приложения нагрузки. С ростом P μ покоя уменьшается, а с увеличением чистоты обработки поверхности возрастает. М. Хромов

52233. Теплофизические характеристики технических резин. Генгринович Б. И., Фогель В. О., Каучук и резина, 1957, № 9, 27—32

Определяли температуропроводность (a), теплоемкость (c) и уд. вес (γ) технич. резин из НК, бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков. a резин определяли методом регулярного режима. Через определенные интервалы времени измеряли т-ру в центре резинового шара радиусом 30 *мм*, вначале выдержанного при 20°, а затем опущенного в кипящую воду. Из зависимости изменения т-ры в центре шара от времени определяли темп охлаждения (m). a рассчитывали из ф-лы $a = R^2 m/\pi^2$. c определяли в Pt-калориметре. Образцы в виде мелких кусочков нагревали электрич. током в отсутствие потерь тепла. Расход энергии на нагревание определяли методом компенсации. γ определяли пикнометром. В качестве заполняющей жидкости применяли этиловый спирт и ксилол. Из эксперим. данных рассчитывали теплопроводность резин ($\lambda = a.c.\gamma$). a резин из НК меньше, чем a резин из бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков. Сажи повышают a резин, причем форсуночная больше, чем канальная. Поскольку объемные c у всех резин близки к 430—450 *ккал/м³·град*, то значения λ пропорциональны их a, поэтому состав резин приблизительно одинаково влияет как на a, так и на λ. Рассмотрена теория методов регулярного режима определения теплофизич. характеристик (a и λ). Проведено сопоставление полученных данных с литературными. Методы регулярного режима пригодны для определения теплофизич. характеристик резин. М. Хромов

52234. Зависимость пласто-эластических свойств натурального каучука от температуры при звуковых частотах. Юнг (Temperaturabhängigkeit des plastischelastischen Verhaltens von Naturkautschuk bei Schallfrequenzen. Jung P.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 9, 343—346 (нем.)

Исследовали динамич. свойства резин из НК и буна S3 при т-рах 20—80° методом изучения распространения звуковых колебаний с частотой 1000 *гц* вдоль тонкой резиновой нити сечением 0,3 *мм²*. Приведена принципиальная схема установки, состоящей из генератора звуковой частоты, детектора и усиливающей и регистрирующей аппаратуры. При ~ 20° определяли длину волны с помощью звукоснимателя из кристалла сегнетовой соли, амплитуду и затухание звуковых колебаний. Затем образец помещали в трубчатый термостат и на выходе резиновой нити из термостата при неизменном положении звукоснимателя на образце определяли фазовое различие в колебаниях при ~ 20° и при повышенной т-ре. Определяли также амплитуду колебаний. Из полученных опытных данных при известных размерах образца и частоте колебаний, по приведенному способу расчета, можно вычислить скорость звука и его затухание при повышенных т-рах. Скорость звука и затухание уменьшаются с повышением т-ры. С увеличением степени вулканизации резин скорость звука возрастает, а затухание падает. Для резин из НК приведены данные по значениям действительной и мнимой части динамич. модуля и тангенса угла механич. потерь. М. Хромов

52235. Использование регенератной крошки при составлении резиновых смесей. Дюмонтье, Мориссон (Emploi de la poudrette dans les mélanges caoutchouc. Dumonthier Jean, Morisson Bertrand), Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 3, 223—228 (франц.)

52236. Борьба с отложением углистых веществ в результате окисления смазки на оборудовании шинного завода компании Firestone. Рипеннинг (How Firestone minimizes carbonization of equipment

in its Pottstown tire plant. Repenning R. F.), Rubber Age, 1955, 76, № 6, 893—894 (англ.)

Для смазывания резиносмесителей и другого оборудования применена консистентная смазка марки альвания EP (12-оксистеарат Li), отличающаяся очень высокими механич. свойствами и стойкостью против окисления.

Э. Тукачинская

52237. **Износ шин при различных температурах.** **Амеронген, Бендерс, Деккер** (Der Reifenverschleiß bei verschiedenen Temperaturen. Amerongen G. J. van, Benders J. F., Decker H. C. J. de), Kautschuk und Gummi, 1957, **10**, № 8, WT 204, WT 206, WT 208 (нем.)

Проведено сравнительное изучение износа (И) в дорожных условиях протекторных резин из НК и GR-S с различными сажами (С) в зависимости от т-ры в диапазоне 0—30°. И резин из НК с С HAF существенно уменьшается с понижением т-ры. И резин из GR-S с понижением т-ры вначале возрастает, а затем мало меняется. При т-ре ~ 16° И резин из НК и GR-S одинаков, выше этой т-ры И у НК больше, чем у GR-S, а ниже 16° — картина обратная. Резина из НК с С ISAF и SAF при т-рах > 10° имеют меньший И, чем с С HAF, причем зависимость И от т-ры выражена слабее. Введение в резины из НК с С HAF масла в кол-ве 25 вес. ч. увеличивает И в большей мере при пониженных т-рах. И резин из НК с С ISAF и с маслом уменьшается с повышением т-ры, при 15° он равен И резин с С HAF без масла.

М. Хромов

52238. **К новым успехам промышленности резиновых технических изделий.** **Маркович Г. А.,** Каучук и резина, 1958, № 1, 1—2

На совещании н.-и. институтов, Резинопроекта, совнархозов и Министерства хим. пром-сти 8—11 января 1958 г. в Москве обсуждались пути технич. развития пром-сти резиновых технич. изделий на 1958—1965 гг., итоги н.-и. работы за 1957 г. и вопросы координации работы н.-и. институтов, конструкторских и технологич. бюро.

Д. Сандомирский

52239. **Об образцах для определения прочности.** Ота (Dumb-bell specimen for the tensile testing of rubber. Outa M.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33, № 4, P143—P146 (англ.)

При определении сопротивления разрыву ненаполненных резин на стандартных образцах в виде лопаток наблюдаются разрывы в нерабочих участках, что ведет к заниженным значениям средней прочности. Для получения разрыва в рабочем участке применены образцы, имеющие рабочий участок (длиной 10 *мм*) меньшей толщины по сравнению с остальной частью образца (соответственно 1,9 и 2,6 *мм*). Испытание ненаполненных резин из НК на новых образцах дает существенное увеличение среднего сопротивления разрыву и относительного удлинения. Для наполненных резин стандартные и видоизмененные образцы дают незначительное различие показателей.

М. Хромов

52240. **Электронный маятник для определения механических потерь при ударе в губчатых материалах.** Уилкинсон (Electronic pendulum for evaluating impact absorption of foam materials. Wilkinson C. S., Jr), Rubber World, 1957, **136**, № 6, 841—846, 851 (англ.)

Описан маятниковый прибор для определения эластич. и гистерезисных свойств губки. Маятник представляет собой качающуюся в подшипниках Al-трубу длиной 120 *см*, на конце которой укреплен стальной боек со сферич. поверхностью (радиус 8,25 *см*). С тыльной стороны бойка крепится прибор для измерения ускорения маятника при внедрении бойка в губку и при отскоке. Определение глубины внедрения бойка производят с помощью спец. устройства. Под маятником крепится пластинка, на которую намотана проволока, покрытая сверху тонкой электропроводной резиной. Через проволоку пропускают электрич. ток. При внедрении бойка в губку одновременно по пластинке движется связанный с маятником электрич. контакт, при этом снимаемое им падение напряжения вдоль пластинки пропорционально глубине внедрения бойка. Изменение напряжения фиксируется осциллографом, оборудованным фотокамерой. Приведен расчет маятника, а также результаты испытания полиуретановых, виниловых и резиновых губок различной структуры. Максим. ускорение при внедрении бойка в резину уменьшается с увеличением толщины образца и с уменьшением скорости удара. Глубина внедрения возрастает со скоростью удара и с увеличением толщины образца. Относительный гистерезис возрастает со скоростью удара больше у полиуретановых губок, чем у виниловых.

М. Хромов

52241. **Усадка при получении формованных изделий.—** (Das Schwundmass bei der Herstellung von Formartikeln.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1957, № 25, 19—28 (нем.)

Вследствие того, что коэф. теплового расширения резины больше, чем стали ($\sim 2\cdot10^{-4}$ и $1{,}1\cdot10^{-5}$), вулканизованное резиновое изделие после охлаждения имеет меньшие размеры, по сравнению с вулканизационной формой. Величина усадки (У) резин после охлаждения линейно возрастает с увеличением т-ры вулканизации, но не зависит от продолжительности вулканизации и времени смешения. У уменьшается с увеличением содержания наполнителя. Для определения У предложена эмпирич. ф-ла: У = TAK, где T — разность между т-рой вулканизации и ~ 20°, A — разность между коэф. расширения каучука и стали, K — объемное содержание в смеси каучука и в-в, экстрагируемых ацетоном в процентах. Приведена фотография прибора для определения У.

М. Хромов

52242 П. **Способ изготовления листового волокнистого материала, проклеенного синтетическим каучуком.** **Фейгли** (Method of making fibrous sheet material containing a synthetic rubber binder. Feigley David A., Jr) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2772970, 4.12.56

Волокна, применяемые для произ-ва бумаги, смешивают с синтетич. латексом (Л) и 2—20% коагулянта, считая на каучук. Коагулянт является продуктом р-ции ⩾1 эквивалента водорастворимой соли Al и ⩾0,6 эквивалента водорастворимой поликарбоновой алифатич. к-ты с прямой цепью или ее соли. Массу перемешивают до коагуляции Л на волокнах и формуют ее в листы. Пример: тряпичных волокон (в вес. ч.) 75, измельченной пробки 25, воды 4000 смешивают в высокоскоростной мешалке. К полученной смеси добавляют 39,5 CR-S № 3 в виде Л и 25 асфальта в виде эмульсии, вводят 10 продукта р-ции $Al_2(SO_4)_3$ с цитратом Na в виде 10%-ного водн. р-ра. После перемешивания массу формуют на подходящем оборудовании.

И. Шмурак

52243 П. **Состав, устраняющий пенообразование.** **Ларсен, Рам Сок Рин** (Defoaming composition. Larsen Rudolph H., Lam Shek Ying) [Fred Bresee, Jr, doing business as Balab]. Пат. США 2773041, 4.12.56

Для устранения пенообразования в латекс вводят водн. эмульсию следующего состава (в вес.%): керосин дезодорированный 50—70, жирная (стеариновая) к-та 10—15, эмульгатор «атлас ренекс» (полиэфир окиси этилена и жирных и канифолевых к-т) 2—6,

мелкоизмельченная соль Al или $MgCO_3$ 5—10, органич. основание (моноэтаноламин) 1—5, вода 10—30.

И. Шмурак

52244 П. Полимеризация 1,3-бутадиена в эмульсии. Хецел (Emulsion polymerizations of butadiene-1,3 compounds. Hetzel Stanford J.) [Sun Oil. Co.]. Пат. США 2752330, 26.06.56

Бутадиен или его смеси с винильными соединениями полимеризуют в водн. эмульсии при низкой т-ре с использованием в качестве эмульгатора щел. солей нафтеновых, жирных или смоляных к-т или их смесей. В случае полимеризации при т-ре $< 0°$ (напр., при $-10°$) применяют K соли указанных к-т и метанол в качестве антифриза. Нафтеновые к-ты должны содержать < 10 вес.% неомыляемых соединений, иметь Br число < 6 и число омыления 160—300 и не должны содержать в-в с т. кип. $> 265°/1$ *мм* или (если полимеризацию проводят при т-ре $> 0°$) в-в с т. кип. $> 151°/1$ *мм*. В частности для полимеризации применяют щел. соли олеиновой и лауриновой к-т, а также соли к-т таллового масла. Инициатором полимеризации служит гидроперекись кумола.

А. Казакова

52245 П. Смеси из маслонаполненных синтетических каучуков. Богс, Форд, Мак-Атир (Oil extended synthetic rubber compositions. Boggs Jesse K., Ford Francis P., McAteer James H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2778807, 22.01.57

Из нафтеновой фракции сырой нефти удаляют экстракцией фенолом или фурфуролом или с помощью абсорбции 20—43% ароматики так, чтобы ее осталалось $\leqslant 21\%$. Полученный продукт содержит $\leqslant 10$—20% в-в, кипящих при $\leqslant 371°$. Он вводится в кол-ве 10—50 вес. ч. на 100 ч. бутадиенстирольного, бутадиеннитрильного или бутилкаучука, обеспечивая хорошую эластичность и малый гистерезис вулканизатов.

В. Кулезнев

52246 П. Смеси из маслонаполненных синтетических каучуков. Данкел, Форд, Даулинг (Oil extended synthetic rubber compositions. Dunkel Walter L., Ford Francis P., Dowling William C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2778808, 22.01.57

Экстрагируют фенолом дистиллят колумбийской нефти. Основные характеристики от рафината к дистилляту изменяются следующим образом: а) интервал т-р кипения от 352—525° для 81% в-в в рафинате до 260—525° для 82% в-в в дистилляте; б) уд. вес от 0,90—0,92 до 0,92—0,96; в) анилиновая точка от 88—99° до 80—83°; г) й. ч. от 160—200 до 210—220 *мг/г*; д) вязкость от 700—750 до 900—950 SSU при 38°; е) содержание ароматики от 30—40 до 40—50%; ж) точка выливания 18—34° в обоих случаях; з) индекс вязкости от 40—55 до 20—25. В GR-S, нитрильные каучуки, бутилкаучуки и неопрен вводят 25—50 вес. ч. рафината на 50—100 вес. ч. каучука.

В. Кулезнев

52247 П. Способ приготовления сажe-каучуковых смесей. Брендл (Method of compounding carbon black and rubber. Braendle Harold A.) [Columbian Carbon Co.]. Пат. США 2769795, 6.11.56

Водную дисперсию сажи (С) получают непрерывным способом, смешивая С с потоком воды в отсутствие диспергаторов в условиях мощной турбулентности и гидравлич. удара. Смешение дисперсии С с латексом (Л) осуществляют в тех же условиях, после чего смесь коагулируют, промывают и сушат. Во всех случаях воду, С и Л точно дозируют. Пример: С со скоростью (v) 120 *кг/час* смешивают с потоком воды, подаваемым с $v = 820$ *кг/час*. Смесь через впуск диам. 127 *мм* вводят в смесительную трубу, куда под определенными углами к потоку подают 97 *кг/час* пара давл. 11 *атм* так, что скорость столкновения равна 500 *м/сек*. Оттуда дисперсию С подают в аппарат, оканчивающийся соплом, куда через отверстие диам. 12,7 *мм* впускают 1260 *кг/час* Л. Отделенный после коагуляции серум практически не содержит С. Выход сажевого каучука 360 *кг/час*.

И. Шмурак

52248 П. Способ получения резиновых кольцевых печатающих лент. Маурер (Verfahren zum Herstellen von Gummiringbändern für Bänderstempel. Maurer Walter) [A. & W. Maurer]. Пат. ФРГ 946920, 9.08.56

Каучуковую пластину с отформованной надписью вулканизуют и повторной вулканизацией крепят к поверхности цельнотканой текстильной трубки, которую затем разрезают на отдельные кольца.

А. Казакова

52249 П. Штанцевое приспособление для вырубки колец из эластичных материалов, например резины, пробки и т. п. Дюрр (Stanzwerkzeug zum Herstellen von Ringen aus formelastischen Werkstoffen, wie Gummi, Kork od. dgl. Dürr Emil). Пат. ФРГ 958157, 14.02.57

Штанцевые ножи крепят к корпусной плите посредством байонетных замков (БЗ). Внутренний кольцевой нож крепят БЗ к промежуточному металлич. кольцу, последнее в свою очередь также с помощью БЗ крепят к корпусной плите штанца. Крепление внешнего ножа осуществляется с помощью шпилек. Выталкивание вырубленного кольца осуществляется пружинным выбрасывателем, крепящемся на промежуточном кольце. Изобретение позволяет удобно и быстро заменять во время работы штанцевые ножи.

М. Хромов

См. также: Хлоркаучук 52161. Синтетич. каучуки 52151. Произ-во СК, загрязнение подземных вод 50760. К-бутадиеновый каучук 52547. Блокполимеры нитрильного каучука 52041. Бутилкаучук 52565. Силиконовый каучук 52526. Полиизобутилен 52018. Хайпалон 52029. Кель-F, новые марки 52088. Релаксация напряжения, измерение 50152. Скорость звука в каучуке 52532. Растворы, свойства 52504, 52505, 52515. Сажа, получение 51541, 51543. Оназот 52075. Шприцевание 52058. Корд, вискозный 52287. Кожа, искусственная 52494. Защита от коррозии 50715, 52179, 52180

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

52250. Производство и применение синтетических волокон в Чехословакии. Титера (Výroba a použití synthetických vláken v ČSR. Titěra Daniel), Socialist. obchod, 1957, 3, № 12, 547—548 (чешск.)

Перспективы развития произ-ва синтетич. волокна в Чехословакии.

Б. Вольфсон

52251. Производство синтетического волокна в 1957 г. Технология. Сакота (Sakota M.), Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1957, 10, № 12, 34—40 (японск.)

52252. Синтетическое волокно. Ван Ю-хуай, Гаофэньцзэ тунсюнь, 1957, 1, № 1, 39—46 (кит.)

Обзор методов получения волокнообразующих полимеров: полиамидов, полиэфиров, полиуретанов, полиаминотриазолов и карбоцепных полимеров на основе винилхлорида, этилена, тетрафторэтилена. Получение поливинилового спирта и метода его модификации. Библ. 8 назв.

В. Д.

52253. Синтетические волокна. Хавьер-Гомес (Estudio sobre fibras sinteticas. Javier Gomez G. Francisco), Ingeniería quím., 1957, 6, № 3, 93—105 (исп.)

Описаны методы получения полиамидов, полиэфиров, виниловых и акриловых полимеров и волокон из них. В. Д.

52254. **Акриловые синтетические волокна и «Канэколон».** Савамура, Никкакё гэппо, 1956, 9, № 9, 29—33, 35 (японск.)

В Японии под названием «Канэколон» выпускают волокно из сополимера акрилонитрила и винилхлорида. Волокно формуют из р-ра сополимера в ацетоне по сухому методу. Это волокно имеет уд. в. 1,22—1,28, обладает высокой устойчивостью к многократным деформациям, светопогоде, к хим. воздействиям. Прочность волокна 3—4,5 *г/денье*, удлинение 20—30%, поглощение влаги 0,3—0,4% при 65% относительной влажности, т. размягч. 150—220°. Волокно применяют в смесках с шерстью, вискозным штапелем, ацетатным волокном. Ким Хван

52255. **Ацеталирование поливинилового спирта. III. Ацеталирование волокон из поливинилового спирта эмульсией циклогексанона. Накамура** (Nakamura Naofumi), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 7, 440—443 (японск.; рез. англ.)

Циклогексанон нерастворим в воде, поэтому ацеталирование волокон проводят в эмульсии. Неионогенные эмульгаторы, такие как эфир лаурилового спирта и полиэтиленгликоля, дают хорошие эмульсии и устойчивы даже в кислой среде. Ацеталирование идет легко, но получить степень ацеталирования > 30 мол.%, как и в р-ре метанола, трудно. Ацеталированные волокна неустойчивы к кипящей воде. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 45286. З. Кринская

52256. Полиэфирные **волокна. I. Белявский, Завадзкий** (Włókna poliestrowe. I. Bielawski Zdzisław, Zawadzki Antoni), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 7, 340—343 (польск.)

Обзор методов произ-ва мономеров, полимеров, а также способов формования из них полиэфирных волокон. Приведены свойства этих волокон. Библ. 10 назв. Э. Натхан

52257. **Производство полиэфирного волокна. Мидзутани, Кюити**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1084—1089 **(японск.)**

Обзор. Библ. 47 назв.

52258. **Синтетическое волокно из лигнина. Бланд** (A synthetic fibre from lignin. Bland D. E.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1957, **24**, № 7, 357—358 (англ.)

Обсуждается целесообразность организации в Австралии произ-ва полиэфирного волокна на основе ванилина, получаемого из лигнина. Р. Муромова

52259. **Искусственное волокно из древесины. 2. Хатихама**, Кобунси, 1957, 6, № 63, 271—273 (японск.)

Часть 1 см. РЖХим, 1958, 31002.

52260. **Образование целлюлозы IV во время прядения вискозного волокна. Цуда, Мукояма** (The formation of cellulose IV in the viscose spinning. Tsuda Yoshizo, Mukoyama Sadataka), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 718—720 (англ.)

В вискозном кордном волокне с помощью рентгенографич. метода иногда удается обнаружить целлюлозу IV, тогда как в вискозном шелке эта форма целлюлозы отсутствует. С помощью точного рентгеноскопич. анализа было показано, что целлюлоза IV образуется только при 2-ванном формовании вискозного кордного волокна, причем ее содержание растет с ростом содержания в 1-й ванне $ZnSO_4$ и с увеличением т-ры 2-й ванны с 80 до 100°. Предполагается, что целлюлоза IV образуется при разложении Zn-ксантогената целлюлозы при высоких т-рах (выше 80°). А. Пакшвер

52261. **Деструкция целлюлозы, растворенной в мерсеризационной жидкости. Франсон, Самуэльсон** (The destruction of cellulose dissolved in mercerizing liquor. Franzon Olle, Samuelson Olof), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 19, 720—724 (англ.; рез. шведск., нем.)

Изучалось действие конц. мерсеризационных щелочей (МЩ) на целлюлозу (Ц), растворяющуюся в них во время мерсеризации при различном времени обработки и различных т-рах. Доказано, что происходящие изменения в растворимых Ц принципиально не отличаются от тех, которые наблюдаются при обработке Ц разб. р-рами щелочи при 80—120°. Так, при мерсеризации гидро-Ц, полученной из хлопковой Ц обработкой ее 2,5 н. H_2SO_4 в течение 65 час. при 100°, в р-р переходит значительное кол-во легко выпадающей в осадок β-Ц. Уже при сравнительно кратковременном стоянии мерсеризационной жидкости при 40° кол-во β-Ц резко уменьшается и возрастает содержание органич. к-т, в частности сахариновых к-т. Степень полимеризации β-Ц оказалась равной 50. МЩ после мерсеризации древесной беленой Ц содержат более устойчивую к действию щелочи β-Ц. Это объясняется тем, что при варке и отбелке сульфитной Ц значительное кол-во альдегидных групп окисляется в более устойчивые к действию щелочи карбоксильные группы. Это подтверждается тем, что МЩ, полученные при мерсеризации гидроцеллюлозы после окисления ее в кислом р-ре хлорита, содержали значительно более устойчивую β-Ц, чем МЩ, полученные при мерсеризации неокисленной гидроцеллюлозы. А. Закощиков

52262. **Исследование вискозного процесса с помощью электронного микроскопа. II. Ронбю, Гирц, Трейбер** (An electron microscopic investigation of the viscose process. II. Contribution from the Swedish forest products research laboratory. Rånby Bengh G., Giertz Hans Wilhelm, Treiber Erich), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 6, 205—217 (англ.; рез. нем., шведск.)

При получении щел. целлюлозы и ксантогената целлюлозы, несмотря на значительное набухание, мало изменяется структура природной целлюлозы (Ц). Деструкция при предсозревании приводит к увеличению числа коротких тонких фрагментов природных элементарных фибрилл. При растворении ксантогената протекает сильное, но неполное разрушение природной биоструктуры. Во всех вискозах (В) после фильтрования найдены фрагменты природного целлюлозного волокна, в большей мере в В, полученной из сульфатной, хлопковой или бумажной Ц, подвергнутой предгидролизу. Наряду с пластинчатыми структурами в случае получения В из хлопкового пуха наблюдаются тонкие фибриллы (шириной ~ 100 Å). Затруднения при растворении ксантогената возрастают в порядке: сульфитная, предгидролизованная сульфатная и хлопковая Ц. Кол-во субмикроскопич. структурных фрагментов (вероятно природного происхождения) возрастает с 5—10% для В из сульфитной Ц, до 20—30% для В из чистой хлопковой Ц. При разбавлении В постепенно исчезают фрагменты природной структуры. Число субмикроскопич. структурных биоэлементов увеличивается при сокращении времени предсозревания щел. Ц и, вероятно, при сокращенном последующем созревании В. В хорошо профильтрованной В наблюдается все разнообразие частиц от субмикроскопич. элементов природной структуры до отдельных макромолекул. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 13712. Ю. Вендельштейн

52263. **Химическая модификация вискозных целлюлоз и ее влияние на фильтруемость вискозных растворов. Меллер** (Chemical modification of

dissolving pulps and its effect on the filtration properties of xanthate solutions. Meller A.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 17, 611—615 (англ.; рез. шведск., нем.)

При деструкции древесной вискозной целлюлозы (Ц) к-той или дополнительной отбелки гипохлоритом снижается устойчивость Ц к щелочи и ухудшается фильтруемость полученных из этих Ц вискозных р-ров. При окислении таких Ц $HClO_2$ или восстановлении $NaBH_4$ повышается их устойчивость к щелочи, улучшается фильтруемость полученных из них вискоз и снижается скорость предсозревания щел. Ц. Предполагается, что альдегидные группы, присутствующие в целлюлозе, оказывают значительное влияние на скорость предсозревания щел. Ц. Л. Михеева

52264. **Равномерность ориентации молекул в поперечном сечении вискозного шелка и наличие ориентационной рубашки и сердцевины. Цуда, Мукояма** (The relationship of experimentally evaluated lateral order distribution to the skin-core effect of viscose rayon. Tsuda Y., Mukoyama S.), Text. Res. J., 1957, 27, № 12, 945—949 (англ.)

Вискозное волокно формовалось в осадительной ванне различного состава: в сернокислотной ванне с различным содержанием H_2SO_4; в ванне с переменным содержанием H_2SO_4, Na_2SO_4 и $ZnSO_4$; в ванне с переменным содержанием H_2SO_4, Na_2SO_4 при постоянном содержании $ZnSO_4$ — 3%; и в ванне, содержащей 12% H_2SO_4 и переменное кол-во Na_2SO_4. Для волокон, полученных во всех случаях, получены микросрезы, на которых определялись площадь ориентационной рубашки и сердцевины (для этого микросрезы окрашивались красителем Азин-Бриллиант-Синий). Одновременно определялось набухание волокон в воде по центрифугальному способу в процентах и ориентация молекул по поперечному сечению волокна. Для этого волокна подвергались метанолизу при 40° в течение 24 час., после чего частично растворялись в р-рах NaOH различной конц-ии при 25°. Из полученных данных по растворимости строили дифференциальные кривые растворимости в зависимости от конц-ии NaOH в р-ре. Наличие пик на кривых растворимости указывает на резко выраженную неравномерность ориентации в поперечном срезе волокна. При формовании волокна в сернокислотной ванне неравномерность увеличивается с ростом конц-ии H_2SO_4 в ванне, при формовании в ваннах с другим составом равномерность ориентации зависит главным образом от конц-ии H_2SO_4 или Na_2SO_4. По форме кривых можно судить о сравнительных скоростях коагуляции и разложения ксантогената. А. Пакшвер

52265. **Некоторые проблемы промывки в промышленности химических волокон. Гру, Вильямсон** (Some washing problems in the synthetic fibres industry. Grew J. E., Williamson P. K.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 78—83 (англ.)

Промывка хим. волокон производится в резаном виде или в жгуте. Для расчета промывных машин необходимо знать унос жидкости волокном для каждой стадии отмывки, конц-ию отмываемого в-ва в этой жидкости, скорость прохождения жидкости через слой волокна, кол-во жидкости, удерживаемой при отжиме волокна. Приведен расчет «теоретического числа» стадий отмывки вискозного штапельного волокна от H_2SO_4. Приведены также сравнительные данные для промывных машин при отмывке резаного и жгутового волокна. При этом следует применять машины с парными роликами с перекрещенными осями. Б. В.

52266. **Склеивание целлофана. Брада** (Lepení celofánu. Brada Zd.), Obaly, 1957, 3, № 5, 131 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Для склеивания целлофана ручным способом применяют клеи следующего состава: 37 *г* желатины, 11 *г* безводн. $CaCl_2$ и 52 *г* воды. Для механич. склеивания рекомендуется применять клей, состоящий из 23 *г* желатины, 12 *г* безводн. $CaCl_2$ и 65 *г* воды. $CaCl_2$ предотвращает образование геля, не обладающего клеящей способностью. Для получения клея растворяют в холодной воде определенное кол-во $CaCl_2$, после чего в р-р постепенно, при непрерывном перемешивании прибавляют порошкообразную желатину. После вызревания в течение 12 час. образуется желтая, прозрачная, вязкая жидкость, готовая к употреблению. Прибавление октилового спирта в кол-ве 0,5% способствует устранению пены при склеивании, а прибавление инсектицидов способствует сохранению клея от бактериального разложения. Кроме желатинового клея, можно применять для склеивания целлофана клей следующего состава: 30 *г* гуммиарабика, 30 *г* глицерина и 40 *г* воды. Б. Вольфсон

52267. **Производство медноаммичного шелка. Харитани Гиити,** Кагаку Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 836—840 (японск.)

52268. **Придание антистатических свойств триацетатному волокну арнель. Лейси, Уорд** (Anti-static process for arnel triacetate. Lacy R. E., Ward G. C.), Canad. Text. J., 1958, 75, № 2, 49—52, 55 (англ.)

Для придания триацетатному волокну антистатич. свойств, не исчезающих при дальнейших обработках, проводят частичное поверхностное омыление волокна. Органич. основания триэтиламин и триэтаноламин легко проникают внутрь и непригодны для поверхностного омыления. С помощью неорганич. оснований поверхность может быть омылена полностью, в то время, как вглубь р-ция не проникает. Для поверхностного омыления пригодны р-ры KOH, NaOH и NH_3. Волокна из вторичной ацетилцеллюлозы омыляются очень быстро, триацетатное волокно омыляется медленнее, что позволяет регулировать скорость омыления. Волокна до термообработки омыляются скорее, чем после термообработки. Приведены эксперим. данные, характеризующие скорость омыления р-рами NaOH в зависимости от конц-ии щелочи и времени обработки. Толщина омыленного слоя может быть определена по окрашиванию микросреза и определяет снижение электрич. сопротивления волокна. Для получения волокна с антистатич. свойствами электросопротивление волокна должно быть снижено с 10^{15}—10^{16} *ом/см*^{2} до 10^{12} *ом/см*^{2}. Приведены свойства волокон и условия накрашивания после поверхностного омыления триацетатного волокна (так называемый S-процесс). В результате обработки волокно арнель становится мягче, условия окрашивания почти не изменяются. Антистатич. свойства волокна не изменяются после 5 стирок. А. Пакшвер

52269. **Уменьшение сминаемости и улучшение условий набухания вискозного волокна. Гейгер** (Studien zur Verbesserung der Knitter- und Quellungseigenschaften von Viscosefasern. Geiger Armando), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 9, 494—502 (нем.)

Для снижения сминаемости и набухания в воде вискозное волокно обрабатывали полимерами метилолпроизводных винилкетонов (α-метилолвинилметилкетона и винилметилолкетона). Оба кетона полимеризуются без катализатора или в присутствии малых кол-в оснований, образуя термореактивные смолы, способные к поликонденсации при 140°. Обрабатывая вискозное волокно этими смолами и проводя затем конденсацию при 140°, можно снизить поглощение воды с 50% до 8—10%. Можно также получить сополимеры обоих винилкетонов со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом и другими виниловыми производными. Эти сополимеры также пригодны для

обработки волокна с целью снижения его сминаемости и набухания в воде. А. Пакшвер

52270. **Накрахмаливание найлонового волокна.** **Цурута**, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 10, 517—524 (японск.)

52271. **Физико-механические свойства стилоновой нити при переменных температурах. Смолярек, Ружицкий** (Właściwości fizyko-mechaniczne żyłki steelonowej w zmiennych temperaturach. Smolarek J., Różycki A.), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 8, Biul. Inst. włókienn., 15 (польск.)

На маятниковом динамометре, помещенном в спец. камере, исследовалось влияние т-ры на разрывную прочность и прочность с петлей и с узелком влажной нити (Н) до и после фиксации. Опыты проводились при т-рах: −40, −20, 0, +20, +40, +60, +80, +100°. Установлено, что с ростом т-ры значительно уменьшается уд. прочность и увеличивается разрывное удлинение влажной Н. Относительная прочность с петлей и с узелком растет с повышением т-ры, так как напряжение, возникшее при завязывании петли, частично снимается. В исследованной области т-р прочность Н после фиксации несколько ниже, а удлинение несколько выше, чем у влажной Н. В результате фиксации несколько возрастает уд. работа разрыва. Фиксация приводит к увеличению прочности с петлей и с узелком. Большую роль играет способ фиксации Н. Если фиксация проводится в петле, то Н имеет завышенную прочность по сравнению с образцом, фиксация которого проводилась в свободном состоянии. Авторы приходят к выводу о необходимости фиксации готовых рыболовных сетей, в целях увеличения их прочности. Э. Натхан

52272. **Технология и применение полиэфирного волокна. Ратынский** (Technologia i zastosowanie włókna poliestrowego. Ratynski Bolesław), Włókiennictwo, 1957, 6, № 9, 193—196 (польск.)

Краткое описание физ.-мех. и хим. свойств полиэфирного волокна и подробное описание технологич. процесса его переработки в ткани. Рассмотрена переработка обычного и высокопрочного волокна, а также штапеля в чистом виде и в смеси с шерстью. Указаны параметры всех стадий перехода от волокна до готовых изделий. Э. Натхан

52273. **Полиэфирные волокна, их свойства и применение. Левандовский** (Włókna poliestrowe, ich właściwości i zastosowanie. Lewandowski Stefan), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 8, 388—392 (польск.)

Обзор свойств и способов отделки и переработки полиэфирных волокон. Библ. 13 назв. Э. Натхан

52274. **Ланон — новое полиэфирное волокно, выпускаемое фабрикой Шварца (ГДР). Людевиг** (Lanon, eine Polyesterfaser aus Schwarza. Ludewig Hermann), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 693—696 (нем.)

После краткого описания способа произ-ва полимера и волокна из полиэтилентерефталата приводятся основные физ.-мех. показатели волокна, кривые усадки при обработке кипящей водой, фотографии микросрезов, растворимость и поведение при обработке различными хим. соединениями и сравнение с полиакрилонитриловым и полиамидным волокном. Ланон особенно пригоден для переработки в чистом виде или в смеси с шерстью или вискозным штапельным волокном на шерстепрядильных машинах, для изготовления трикотажных изделий, фильтрматериалов, изоляционных материалов, рыболовных снастей, но менее пригоден для изготовления чулок, носков и других изделий, подвергающихся истиранию. А. Пакшвер

52275. **Использование термических свойств некоторых термопластичных волокон. Сейдлер, Янг** (The utilization of the thermal properties of certain thermoplastic fibres. Seidler J. L. E., Young D.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 12, 500—502 (англ.)

Полиэтиленовые, поливинилхлоридные, полиакрилонитриловые и другие волокна дают усадку при нагревании в $\geqslant 2$ раза. Это свойство может быть использовано для получения эффектных нитей или объемистой пряжи. Для этого термопластичную нить скручивают в одну или несколько нитей с одной или несколькими нитями нетермопластичных волокон, напр. с хлопком. После обработки горячей водой или после нагрева термопластичная нить дает усадку, образуя стержень, вокруг которого обвивается вторая нить. Для этой цели пригодны любые термопластичные волокна, которые при нагревании дают большую усадку, не теряя прочности. Описано применение полиэтиленового шелка Курлен-3, который после изготовления крученой пряжи и обработки в течение 4 мин. при 120° дает большую усадку, образуя эффектную пряжу. Такую же пряжу получают при использовании поливинилхлоридного штапельного волокна. А. Пакшвер

52276. **Качественное определение наличия химических волокон, в частности в отходах прядения. Рокштро** (Qualitative Bestimmung von Chemiefaseranteilen, besonders aus Reißspinnstoffen. Rockstroh Erich), Dtsch. Textiltechn., 1958, 8, № 1, 7—9 (нем.)

Идентификация хим. волокон в отходах при прядении волокон, вигони и пр. представляет трудности, вследствие изменения внешнего вида этих волокон в результате пластификации, хим. повреждений, разрыва и т. д. Предлагается легко и быстро воспроизводимый в маленьких заводских лабораториях систематич. ход анализа (ключ) с применением микроскопа, накрашиванием и растворением непосредственно под микроскопом. Описаны особенности приготовления препаратов, проведения р-ций под микроскопом, вид под микроскопом основных поступающих на рынок хим. волокон (имеется 9 микрофотографий поврежденных волокон). Дается таблица состояния основных хим. волокон после 3-мин. воздействия различных реагентов и р-рителей. Р. Нейман

52277. **К определению свойств полиамидных волокнистых материалов после фиксации методом флуоресцентной микроскопии. Бобет, Кендлер** (Zum Nachweis des Fixierzustandes an Polyamidfaserstoffen mittels Fluoreszenzmikroskopie. Bobeth Wolfgang, Kändler Liselotte), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 11, 444—447 (нем.; рез. русск., англ.)

Описан метод определения структуры, окрашенных родамином полиамидных волокон с нормальной вытяжкой после фиксации. Этот метод позволяет различить структуру волокон после фиксации горячим воздухом и насыщ. паром. Этим методом можно пользоваться также для характеристики структуры волокна в процессе формования. В. Деревицкая

52278. **Методы качественного распознавания полиамидных и полиэфирных волокон, в частности рильсана. Сообщение 1. Штратман** (Die qualitative Unterscheidung von Polyamid- und Polyester-Faserstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Rilsan. 1. Mitt. aus dem Faserstoff-Lagoratorium der Textilingenieurschule Krefeld. Stratmann Maria), Z. ges. Textillind., 1957, 59, № 24, 1035—1036 (нем.)

Приведены методы распознавания полиамидных и полиэфирных волокон путем обработки различными р-рителями, а также методы микроопределений волокон при обработке хлорцинкйодом или смесью фенола,

молочной кислоты и глицерина в воде. В 6 н. и конц. HCl, CH_3COOH, холодном р-ре фенола и бутиролактоне рильсан ведет себя так же, как другие полиамидные волокна. В холодной HCOOH, кипящем диметилформамиде и кипящем *о*-дихлорбензоле рильсан ведет себя, как полиэфирные волокна. Приведена таблица для систематич. определения волокон в смеси. А. Пакшвер

52279. **Сравнение вискозного и медно-аммиачного волокна. Като,** Кагаку, 1955, 25, № 9, 475—476 (японск.)

52280. **Терминология и классификация химических волокон. Поперечная прочность, устойчивость узлов пряжи из синтетических волокон для рыболовных целей. Штуц** (Terminologie und Numerierung der Chemiefasern, Querfestigkeit und Knotenhaftung von synthetischen Garnen für Fischereizwecke. Stutz Hans), Reyon. Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 12, 830, 832, 834—836, 838 (нем.)

После изложения основных сведений о системах обозначения тонины и разрывной прочности волокон приводятся формулы для пересчета тонины и прочности с одной системы обозначений в другую и описываются методы определения поперечной прочности с обычным и с рыболовным узлом. Приведены диаграммы прочности нитей, моноволокон и пряжи с узлом для полиамидных и других волокон, а также данные об устойчивости узлов на нитях, которые показывают, что в пряже, полученной из штапельного волокна, узлы значительно более устойчивы, чем в нитях из волокон бесконечной длины. Обработка нитей препарационными составами может значительно улучшить устойчивость узлов на нитях. А. Пакшвер

52281. **Применение сарана, в частности для изготовления фильтров. Араки,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 575—577 (японск.)

Синтетическое волокно саран (сополимер $CH_2{=}CCl_2$ и $CH_2{=}CHCl$) применяют для изготовления фильтров в хим. пром-сти. Это волокно характеризуется прочностью 1,4—3,0 *г/денье*, удлинением 20—30%, уд. весом 1,7, влагопоглощением 0,1% и менее и высокой химстойкостью. После испытаний в течение 90 дней в 10, 20, 35%-ной соляной к-те, 20%-ной H_2SO_4, 10, 20 и 50%-ной HNO_3 10, 20 и 50%-ном NaOH или KOH, 3%-ном $KMnO_4$, C_6H_6. петр. эфире, лед. CH_3COOH и 3%-ном HBr не наблюдалось потерь прочности. Уменьшение прочности $\sim$10—20% наблюдалось после испытаний в течение 90 дней в 50 и 95%-ной H_2SO_4, ацетоне, анилине и монохлорбензоле. Указаны основные области применения фильтров из сарана. В. Иоффе

52282 К. **Основы химии и технологии производства химических волокон (Учебное пособие для химико-технологических вузов и факультетов). Изд. 2-е, переработ. и доп. Роговин З. А. М.,** Гизлегпром, 1957, 744 стр. илл., 20 р.

52283 П. **Способ получения линейных поликонденсатов или полимеризатов, способных формоваться в нити с пониженными электростатическими свойствами. Лоц** (Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensaten bzw. Polymerisaten, aus denen sich Fäden und Fasern mit verminderter elektrostatischer Aufladung herstellen lassen. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 956889, 24.01.57

Для снижения электростатич. зарядов волокон к исходным полимерам добавляют замещ. производные метана или этана, способные распадаться на свободные радикалы, напр., гексафенилэтан, трифенилхлорметан, трифенилкарбинол, дифенил-α-нафтилметан. Эти в-ва добавляют при полимеризации или поликонденсации в кол-ве 0,1—5% от веса мономера. В примерах приводится получение полимеров из диметилтерефталата и этиленгликоля, из капролактама, из акрилонитрила. Полимеризация или поликонденсация осуществляется обычным способом, но в присутствии одного из указанных в-в. Электрич. сопротивление волокна терилен снижается при этом с $1 \cdot 10^{12}$—$1 \cdot 10^{13}$ *ом* до $1 \cdot 10^9$ *ом*. Электрич. сопротивление полиамидных или полиакрилнитриловых волокон также снижается до $1 \cdot 10^9$ *ом*. А. Пакшвер

52284 П. **Усовершенствование волокнообразующих полимеров. Хэм, Крейг** (Perfectionnements se rapportant aux polymères formant des fibres. Ham George E., Craig Alfred B.) [The Chemstrand Corp.] Франц. пат. 1050432, 7.01.54

Получают сополимеры акрилонитрила с пиридинами, хинолинами, имидазолами, бензимидазолами, оксазолами, бензоксазолами, имидазолинами, тиазолами, бензотиазолами, пиридазинами, пиримидинами, пиразинами, пиразолами, пирролами, триазинами, или лактамами с кобовыми олефиновыми цепями, в кол-ве 2—20%. Перечислено большое число в-в указанных классов соединений. Дополнительно могут быть добавлены другие полимеризующиеся соединения. Полимеризацию проводят обычными методами, напр., по окислительно-восстановительному способу. Получают волокнообразующие полимеры, хорошо окрашиваемые кислотными красителями. С. Савина

52285 П. **Тепло- и водостойкие эластичные синтетические волокна из поливинилового спирта. Томонари Цукумо, Осуги Тэцуо, Танабэ Кэмъити, Оно Ясуцугу** (Tomonari Kutoku et al.) [Курасики Рэйон К. К.]. Японск. пат. 6145, 25.09.54

Волокна из поливинилового спирта, полученные прядением по мокрому способу, сушат при натяжении, ацеталируют 20 мин. при 40° в р-ре, содержащем 5% H_2SO_4, 20% Na_2SO_4 и 0,2% 1,4-C_6H_4-$(CHO)_2$, и затем 1 час при 70° в р-ре, содержащем 10% H_2SO_4, 20% Na_2SO_4 и 0,5 1,4-C_6H_4-$(CHO)_2$. Э. Тукачинская

52286 П. **Улучшение электризуемости текстильных материалов на основе поливинилхлорида** (Procédé destine à améliorer les propriétés tribo-électriques des produits textiles à base de chlorure de polyvinyle et produits en résultant) [Société d'études, de recherches et de controle des effets de la tribo-électricité (Société à responsabilite limitée)]. Франц. пат. 1116699, 9.05.56

Для повышения электризуемости текстильных материалов, полученных на основе поливинилхлорида, используют органич. или минер. производные B, F или Li, вводя их в полимер или покрывая волокно составом, содержащим эти в-ва. Напр., добавление 2% политетрафторэтилена к поливинилхлориду заметно усиливает отрицательную электризуемость материала. Применение в электротерапии. Ю. Васильев

52287 П. **Прядение вискозного кордного волокна. Педлоу** (Spinning regenerated cellulose filaments. Pedlow John W.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2775505, 25.12.56

Для прядения вискозного кордного волокна с высокой прочностью и низким удлинением применяют осадительную ванну с меньшим содержанием H_2SO_4 и более высокой т-рой. Вискоза должна заранее подогреваться при поступлении в ванну. Путь нити от ванны до первого прядильного диска должен быть настолько мал, чтобы нить не охлаждалась < 80—$85°$. В этом случае удается вытягивать нить между двумя роликами на 100% без помощи второй пластификационной ванны и получать прочное волокно. В примере описывается прядение вискозы, содержащей 7,0% целлюлозы и 5,5% NaOH (зрелость по NaCl = 5,0). По пути в ванну вискоза проходит через длинный зме-

ник («червяк»), обогреваемый ванной до 55°. Ванна содержит 7,25% H_2SO_4, 12% Na_2SO_4 и 14% $ZnSO_4$, т-ра 90°. Фильера имеет 60 отверстий по 0,0625 *мм*, расстояние между отверстиями 0,132 *мм*. Поверхность фильеры удалена от поверхности ванны на 12,5 *мм*, путь нити в ванне равен 330 *мм*. Фильерная вытяжка равняется 0,86, скорость движения нити по первому вытяжному ролику — 75 *м/мин*. Диаметр первого диска 76 *мм*, нить обхватывает его два раза, после чего проходит через натяжные палочки и поступает на второй диск, вытяжка — 83,5. Нить подвергается вытяжке не позднее, чем через 1 сек. после выхода из ванны, причем пучек в 1650 денье уносит в собой большую «шубу» осадительной ванны, сохраняемую на волокне вплоть до подхода нити к точке вытягивания (непосредственно после отвода нити с первого диска). Благодаря этому т-ра нити не снижается $< 79°$. Полученное кордное волокно имеет разрывную прочность в сухом виде 36 р. км. при удлинении 10,2%. Разрывная прочность мокрого волокна 22,5 р. км. при удлинении 28,5%. В соответствии с т-рой ванны (от 80 до 95°) путь нити в ванне колеблется от 150 до 750 *мм*, а путь нити от зеркала ванны до поступления на первый диск — от 30 до 50 мм. Расстояние между отверстиями фильеры не должно превышать 0,3 *мм*, а унос ванны нитью должен равняться 0,0006—0,0010 *г* на 1 *см* длины одного волоконца в нити. Диаметр пучка волокон, выходящего из ванны, должен равняться 0,5—2,0 *мм*. На первом диске нить должна проходить по винтовой линии не менее двух оборотов по 360°. Понижение т-ры нити во время прохождения по винтовой линии на первом диске не должно превышать 12°.

А. Пакшвер

52288 П. **Способ получения искусственных кишок.** Роек, Новицкий, Мончка, Клапут, Фружинский (Sposób wytwarzania jelit sztucznych. Rojek Jósef, Nowicki Ksawery, Mączka Witold, Kłaput Tadeusz, Frużyński Karol), Польск пат. 39084, 20.04.56

Искусственные кишки формуют из вискозы, содержащей животный белок и чистые целлюлозные волокна (ЦВ). Р-р пленкообразующей смеси осаждают разб. H_2SO_4 (I), пленку подвергают десульфурации, отмывают водой и сушат. Напр., 100 *кг* вискозы смешивают в смесителе с 20 *кг* 5%-ного р-ра животной крови и 2 *кг* ЦВ. Смесь перемещают в чаны, куда, после удаления пузырьков воздуха, опускают стеклянные формы. Затем эти формы, поверхность которых покрыта прядильным р-ром, обрабатывают 10%-ным р-ром I, содержащим 2% Na_2SO_4. Скоагулировавшую пленку в виде кишки отмывали от к-ты горячей водой, проводили десульфурацию 1%-ным горячим р-ром Na_2SO_4, промывали водой и сушили.

Э. Натхан

52289 П. **Водостойкие пленки и метод их получения.** Новак, Тайри (Moistureproof pellicles and method of making them. Novak Leo J., Tyree Joseph T.) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2766143, 9.10.56

Гидрофобным покрытием водостойких пленок, напр. гидратцеллюлозной пленки, является сложный эфир биосинтетич. декстрана и алифатич. к-ты, содержащей 8—18 (предпочтительнее от 12—14 до 18) атомов С. Вискозный р-р формуют обычным способом. Пленку после осадительной ванны пропускают последовательно через ряд ванн, в которых происходит десульфурация, обесцвечивание и пластификация, затем пленку сушат. После сушки пленку покрывают 5%-ным р-ром пальмитинового эфира декстрана в $CHCl_3$. Степень этерификации декстрана 2,9 остатка пальтиминовой к-ты на элементарное звено. После покрытия пленку сушат при 60°. В качестве покрытия можно применять также 5%-ный р-р стеарата декстрана (2,9 эфирных групп на элементраное звено). После покрытия пленку сушат при 50°. Полученные таким образом пленки длительное время устойчивы к воде и водяному пару.

Б. Вольфсон

52290 П. **Одновременная сушка нескольких слоев целлофана.** Россер, Брилхарт (Method for producing pellicles, films sheets. Rosser Charles M., Brillhart William O.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2770015, 13.11.56

Многослойный целлофан (Ц) можно формовать на одной целлофановой машине из нескольких фильер, но сушка отдельных пленок затрудняется. Можно несколько пленок сушить вместе, разделяя их друг от друга лишь после снижения влажности до 30% от веса сухого Ц. Затем до влажности 12% пленки должны высушиваться отделенными друг от друга. Для лучшего разделения пленок свежесформованные пленки после коагуляции и отделки должны быть покрыты тонким слоем дисперсного в-ва, предохраняющего их от склеивания. Для этого весьма пригодны тонкие суспензии кремневой кислоты, полученные подкислением щел. р-ров силикатов, а также суспензии силиката Са, карбоната Са или Mg, суспензии продуктов конденсации высших алифатич. к-т или их амидов, а также алифатич. спиртов с алкиленоксидами, напр., окисью этилена. В примерах приводятся продукты конденсации 1 моля стеариновой к-ты с 12—15 молями окиси этилена, или продукт конденсации частично этерифицированных полиатомных спиртов (сорбит, маннит, глицерин) с алифатич. к-тами, такими как стеариновая, олеиновая, лауриловая. Пригодны также катионоактивные препараты типа аммониевых оснований, в которых с атомом N связаны радикалы R_1 — алкильная группа с 12 атомами С, R_2 и R_3 — алкильные группы с 1—20 атомами С и R_4 — алкильная группа с 1—3 атомами С. Катионоактивный препарат применяется в виде сернокислой, солянокислой или другой нейтр. соли.

А. Пакшвер

52291 П. **Способ защиты прядильных растворов белков от бактериального разложения.** Мышкоровский, Невядомский, Яблонский (Sposób zabezpieczania przędnych roztworów protein przed rozkładem mikrobiologicznym. Myszkorowski Tadeusz, Niewiadomski Piotr, Jabłoński Henryk) [Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 39085, 20.04.56

Для защиты белковых р-ров от бактериального разложения защиты вводят р-р дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ). Р-р ДДТ в бензоле вводят в воду, в которой затем растворяют белок из расчета 400—500 *мл* 40%-ного р-ра ДДТ в бензоле на 1000 *кг* белка. Кол-во добавляемого ДДТ зависит от зараженности белка бактериями.

Э. Натхан

52292 П. **Способ получения искусственных волокон из семян масляничстых растений, после экстрагирования или выжимания из них масла.** Плещинский, Кестшинь, Вронский (Sposób wytwarzania włókien sztucznych z nasion roślin oleistych po wyekstrahowaniu lub wytłoczeniu z nich olejów. Pleszczyński Tadeusz, Kiestrzyń Szczepan, Wroński Włodzimierz) [Biuro Projektów Przemysłu Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 36701, 1.02.56

Искусственное волокно с достаточно высокой прочностью получают при формовании щел. р-ров семян масляничстых растений (С), освобожденных от масла при условии длины пути нити ≥ 2 *м*. Напр., зерна, полученные после экстракции или отжатия масла, после мокрого помола промывают водой до pH 7 и растворяют в 1,3%-ном NaOH, так чтобы кол-во белка составляло 18—21%. Р-р выпрядают в осадительную ванну с т-рой 28—32°, содержащую 1—2% H_2SO_4, 1%-

CH_2O и определенное кол-во Na_2SO_4. Длина пути нити в ванне составляет $\geqslant 2$ *м*. Э. Натхан

52293 П. Способ обработки штапельных волокон и нитей. Гутман, Фогг, Штарк, Лангбейн (Verfahren zum Betandeln von Stapelfasern und Fäden. Gutmann Walter, Vogt Adolf, Starck Werner, Langbein Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 957336, 31.01.57

Для снятия электростатич. зарядов гидрофобных волокон, напр. ацетилцеллюлозных, полиамидных, полиуретановых, полиакрилонитрильных, полиэфирных, их пропитывают р-рами или дисперсиями продуктов конденсации поливинилового спирта с ароматич. или алифатич. альдегидами, содержащими сульфогруппу. Предлагаемые средства для пропитки удобно комбинировать с гигроскопич. средствами, пластификаторами и т. д.; они не желтеют на свету и легко вымываются водой. Напр., штапельное волокно из поликапроамида (1,5 денье) обрабатывают 10 мин. при 40° водн. р-ром, содержащим 7 *г/л* Na-соли продукта конденсации поливинилового спирта (мол. в. $\sim$20 000) с бутиральдегидсульфокислотой. В ванну для обработки одновременно добавляют 0,5 *г/л* метилированного продукта конденсации стеариновой к-ты с полиамином. Обработанный материал отжимают до влажности 30% и высушивают при 50—60°. Получают волокно, которое хоро перерабатывается. Подобный же эффект достигается, если применять продукт конденсации, поливинилового спирта, содержащего 12% ацетильных групп, с бутиральдегидсульфокислотой. Р. Нейман

52294 П. Метод производства ацетилцеллюлозных текстильных волокон путем ацетилирования гидратцеллюлозных волокон. Тагаги Такео (Method of making cellulose acetate textile fibers by acetylization of regenerated cellulose fibers. Takagi Takeo) [Toho Raymon Co., Ltd]. Пат. США, 2780511, 5.02.57

Путем парфазного ацетилирования получают ацетилцеллюлозное волокно (АВ), содержащее $\geqslant$40% связанной CH_3COOH. Гидратцеллюлозное волокно пропитывают катализатором, взятым в кол-ве 5—15 вес. %. В качестве катализатора ацетилирования служат ацетаты K, Na, Li, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 и фосфаты аммония, хлориды Zn, Cu, Al, Sn, сульфаты Cu, Al, Zn, щавелевокислый аммоний, а также смесь двух или более указанных солей. Пропитанное катализатором волокно сушат для удаления части воды, оставшуюся воду вытесняют парами CH_3COOH при 100—130° в течение 10—45 мин. Затем волокно ацетилируется парами $(CH_3CO)_2O$ при 100—140° в течение $\sim$3 час. до содержания в нем связанной CH_3COOH от 40 до 62 вес. %. Указанным методом можно ацетилировать как волокно, так и готовую пряжу. Б. Вольфсон

52295 П. Аппарат для непрерывной ацетализации волокна из поливинилового спирта. Миядзаки Минэтиро, Кимура Хидэёси) [Кимура Хидэёси]. Японск. пат. 1965, 24.03.55

Для формования волокна (В) из поливинилового спирта обычно в качестве осадительной ванны применяют р-р Na_2SO_4 или $(NH_2)_2SO_4$, затем после термообработки проводят ацетализацию. После термообработки по сухому способу В содержит > 20% Na_2SO_4, что затрудняет последующую ацетализацию. Для устранения этого недостатка ацетализацию проводят непрерывным методом. После термообработки волокно поступает в колонку, по диаметру которой зигзагообразно расположены палочки. В проходит под некоторым натяжением через эти палочки, при этом от нити отделяется основная масса Na_2SO_4 и ссыпается вниз. Затем В поступает в U-образную трубку на предварительную ацетализацию, т-ра ванны 70—80°, степень ацетализации 28—30%. Дальше В через отжимной валик и раскладывающий механизм поступает во вторую U-образную трубку для окончательной ацетализации. Р-р для ацетализации содержит (в *г/л*): 200 Na_2SO_4, 200 H_2SO_4 и 40 НСНО, т-ра 70—80°, время обработки 30—40 мин. Затем нить через отжимные вальцы поступает в бачок для промывки водой. Степень ацетализации 35—38 мол. %. Ким Хван

52296 П. Химический метод очистки фильер, применяемых для прядения искусственного волокна. Асаэда Тосио, Фудзимото Эдафуто [Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся]. Японск. пат. 2161, 30.03.55

Установлено, что засор фильер (Ф) происходит главным образом за счет нерастворившихся частиц целлюлозы в вискозном р-ре. Предлагается засоренные Ф обрабатывать не хромовой смесью, как это принято, а каким-нибудь р-рителем целлюлозы, напр. 25%-ным р-ром гидроокиси метилтрибензиламмония, затем 20%-ным р-ром NaOH. После этого Ф подвергают действию ультразвука. Получают чистые Ф, которые могут стоять на прядении без засора 56,6 часа, тогда как Ф, очищ. старым способом, только 26,3 часа. Ким Хван

52297 П. Химическая очистка фильер, применяемых для прядения искусственного волокна. Мукояма Садатака, Тандзава Хироси [Тоё рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 3163, 12.05.55

Засоренные фильеры обрабатывают р-ром к-ты или щелочи с конц-ией < 50%, содержащим 0,01—2% поверхностноактивных в-в. Напр., фильеры для вискозного или медно-аммиачного шелка промывают водой, а затем 20 мин. кипятят в 10%-ном р-ре H_2SO_4, содержащем 0,2 лаурилпиридиниевой соли. Затем фильеру тщательно промывают водой. Ким Хван

См. также: Высокомолекулярные соединения 52495, 52520. Полиэтилен 52027. Поливиниловый спирт 52039. Фторсодержащие полимеры 52100, 52101. Полиакрилонитрил 52106, 52133. Сополимеры винилиденцианида 52108. Целлюлоза 52307, 52319. Растворители полиэтилентерефталата 52117. Антистатические в-ва 52446. Механические с-ва полимеров 52019. Св-ва волокон 52527

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

52298. Теоретические аспекты производства древесной массы. Клемм (Theoretical aspects of groundwood production. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 38, 56—59 (англ.)

По теории, разработанной автором, при дефибрировании (Д) протекают первичные и вторичные процессы. При первых межклетное в-во пластифицируется под действием развивающейся т-ры, а затем древесина соскабливается поверхностью камня. При вторичных процессах протекают размол и рафинирование волокон и пучков, полученных в первой стадии. Показано, что в зоне Д достигается т-ра 180—190°, при которой лигнин пластифицируется. При холодном шлифовании т-ра в зоне Д падает до 163°, т. е. ниже т-ры пластификации лигнина, напр. при работе на очень острых камнях. При работе на тупых камнях бывают случаи возгорания древесины. Приведен теоретич. расчет т-ры в зоне Д. С. Иванов

52299. Новые методы увеличения выхода и улучшения качества древесной массы. Вульч (Nowe metody zwiększenia wydajności i poprawienia jakości mas drzewnych. Wultsch F.). Przegl. papiern., 1957, 13, № 9, 257—263 (польск.)

В докладе на съезде Австрийского о-ва инженеров

и техников целлюлозно-бумажной пром-сти (Грац, 1956 г.) автор изложил некоторые достижения и перспективы в области рационального использования древесины в целлюлозно-бумажной пром-сти. Детально описано развитие полухим. способа переработки древесины (приведено 5 схем). Описаны процессы отбелки массы и ее основные физ-хим. свойства.

Я. Штейнберг

52300. **Об углеводах в оборотных водах древесномассного производства. Рошир** (Über die Kohlenhydrate im Holzschleifereizirkulationswasser. Roschier R. H.), Suomen kem., 1958, **31**, № 1, B106—B110 (нем.)

В оборотных водах (ОВ) хроматографически не было обнаружено моносахаридов, более вероятным является присутствие углеводно-лигнинового комплекса. Растворимые полисахариды состоят из арабогалоктана и маннана. При гидролизе волокнистых в-в в ОВ обнаружены большие кол-ва маннозы, ксилозы, галактозы и малые — глюкозы и арабинозы; обнаружены 4-О-метил-*D*-глюкуроновая к-та и 2-О-α(4-О-метил-*D*-глюкуронозил)-*D*-ксилоза.

Из резюме автора

52301. **Возможности улучшения древесной массы, применяемой для производства газетной бумаги. Чечиу** (Contribuţii la îmbunătăţirea calităţii pastei mecanice folosite în fabricarea hîrtiei de ziar la fabrica de hîrtie «1 Septembrie». Ceciu St.), Celuloză şi Hîrtie, 1957, 6, № 12, 428—435 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

На основании работы з-да, производящего бумажную массу для газетной ф-ки им. «1 сентября», рассмотрены факторы дефибрирования, влияющие на качество древесной массы, зависимость физ.-мех. характеристик массы от степени помола, баланс воды и волокнистого материала и намечены параметры технологич. процесса.

Из резюме автора

52302. **Транспортировка целлюлозы на большие расстояния. Хелверсен** ($ 10 million bulk pulp handling system. Helversen F. D.), Paper Mill News, 1957, 80, № 45, 10, 12—14 (англ.)

Наиболее рентабельной является транспортировка целлюлозы (Ц) с малым объемным весом. Предприятие Elk Falls (Британская Колумбия) суточной производительностью 400 *т* небеленой сульфатцеллюлозы транспортирует Ц на расстояние 1800 км. Измельченная Ц с 35% сухих в-в, транспортером подается на площадку, где бульдозер сгребает ее на конвейер, подающий ее в трюм танкера. Загрузка автоматизирована. Производительность системы 750 *т* в час. Из трюмов Ц выгружают мощными насосами от мотора 200 *л. с.*, разбавляя массу под высоким давлением до 2—4% конц-ии оборотной водой. Приведено описание транспортных устройств и схемы произ-ва. Е. Гурвич

52303. **Характеристики целлюлозы из эвкалиптовой тяговой древесины. Уотсон** (Pulping characteristics of eucalypt tension wood. Watson A. J.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, **10**, 43—54. Discuss., 54—59 (англ.)

Из сырой тяговой древесины (ТД) *Eucalyptus regnans* F. Muell получена целлюлозы (Ц) при варке натронным способом в более мягких условиях, чем при варке обычной древесины (Д) (конц-ия NaOH при варке ТД 15—18%, Д 24%). Больший выход Ц из ТД (58,8—67,2%), чем из Д (50%) объясняется меньшим содержанием в ТД лигнина (15,8—10,3%) и пентозанов 9,3—11,2), чем в Д (соответственно 25,2—28,0% и 19,7—19,5%). Целлюлоза из ТД имела худшие показатели механич. прочности по сравнению с Ц из Д. Из ТД механич. дефибрированием получена древесная масса (ДМ) хорошего качества; ДМ, полученная в подобных условиях из Д, имела худшее качество и не могла быть использована в композиции бумажной массы.

А. Сафьян

52304. **Некоторые новые наблюдения над сульфитной варкой. Славик** (Einige neue Beobachtungen über Sulfitkochungen. Slavik Ivan), Zellstoff und Papier, 1957, **6**, № 11, 331—336 (нем.)

Сульфитная целлюлоза (Ц) для произ-ва искусств. волокна, вырабатываемая на чехославацких з-дах содержит ~90% α-целлюлозы, но отличается неоднородностью по вязкости, содержанию лигнина, α-целлюлозы и золы. Установлено, что неравномерность качества Ц связана с попаданием в варочную к-ту (ВК) небольших кол-в примесей — муравьиной кислоты (I), сахаров (II), скипидара, тиосульфата натрия (III) и фурфурола (IV), каталитически ускоряющих окисление SO_2 в серную и вызывающих конденсацию лигнина из-за повышения кислотности, что увеличивает кол-во непровара. Экспериментально определены кол-ва, при которых проявляется вредное действие указанных в-в (в *г/л*) для I 1 дня II 8,8, для терпенов 0,5, для IV 1, для III 0,5 S_2O_3. При совместном присутствии примесей действие суммируется и усиливается, напр., следами Se. Устойчивость ВК зависит также от содержания CaO и соотношения свободной и связанной SO_2. Летучие в-ва вместе с ВК пропитывают щепу и способствуют окислению SO_2 в SO_3.

Показано, что отключение регенерации сдувочных газов снижает содержание указанных примесей в ВК и улучшает качество и однородность Ц, но увеличивает потери S. Все же удаление из сдувочных газов жидкой фазы и использование только SO_2 наиболее рационально. Разработано приспособление для этого, обеспечивающее улучшение свойств Ц для переработки в вискозу. Разработан метод проверки устойчивости ВК нагреванием при высокой т-ре в запаяных ампулах и определением изменений в содержании SO_2.

А. Закощиков

52305. **Влияние процесса варки на реакционную способность целлюлозы при эмульсионном ксантогенировании. Итино, Имаи, Накао, Мигита** (Ichino Motonobu, Imai Hideju, Nakao Osakazu, Migita Nobuhiko), Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 11, 739—742 (японск.; рез. англ.)

Реакционную способность (РС) целлюлозы в процессе мерсеризации и ксантогенирования определяли при сопоставлении с вязкостью и содержанием α-целлюлозы в пяти группах α-целлюлозы, приготовленных при контролируемых условиях (продолжительность варки, условия отбелки, гидролиза и обработки щелочью). Показано, что РС целлюлозы при мерсеризации и ксантогенировании зависит не только от вязкости и содержания α-целлюлозы, но также от морфологии и тонкой внутренней структуры волокна. Из резюме авторов

52306. **Влияние количества воздуха, содержащегося в котле после загрузки его древесиной и варочным раствором, на концентрацию SO_2 в растворе после предварительного подогревания. Гаврилеску** (Influenţa cantităţii de aer conţinute în fierbător după încărcarea cu lemn tocat şi soluţie de fierbere, asupra concentraţiei soluţiei din preîncălzitoare. Gavrilescu Gh.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1956, 5, № 3, 141—142 (рум.)

Показано, что кол-во SO_2 (I), увлекаемого из котла при предварительном подогревании р-ра, при содержании I в р-ре до 8% не превышает 1% от общего содержания I в р-ре. При содержании I в р-ре 8,65, 9,65 и 9,78% и кол-ве воздуха в варочном котле 10, 15 и 20 $м^3$ кол-во увлекаемого воздухом I составляет соответственно 1,8, 2,7 и 3,6% от общего содержания I в варочном р-ре. В пределах содержания I до 8% потерями I при подогревании можно пренебрегать.

Г. Маркус

52307. Получение вискозной целлюлозы пониженной растворимости в 5%-ном растворе NaOH. Нагродский И. А., Пожиткова Е. И, Бум. пром-сть, 1958, № 2, 2—3

Исследована зависимость между содержанием в целлюлозе (Ц) растворимых в 5%-ном р-ре NaOH в-в (РЩ—5) и показателями жесткости и вязкости различных образцов небеленой Ц, а также изменение содержания РЩ—5 при хлорировании, облагораживании и отбелке Ц. Рекомендованы условия проведения варки и последующей отбелки для получения вискозной Ц с миним. содержанием РЩ—5. Ю. Чельцова

52308. Новый крупный завод по производству сульфитной целлюлозы с высоким выходом. Стюарт (Successful installation of highyield sulphite plant at STE. Anne Paper. Stuart R. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 9, 121—124 (англ.)

Завод имеет производительность 133 *т* абсолютно сухой целлюлозы в сутки при выходе 60—65%. На з-де широко осуществлено дистанционное управление и автоматич. контроль технологич. процесса. Все оборудование, включая мешалки, насосы, рафинеры, конвейеры и др., управляется от централизованного щита управления, также как и вентили, регулирующие разбавление и контроль массы. Пусковой период был значительно сокращен организацией предварительного обучения рабочих и технич. персонала. Ю. Чельцова

52309. Изучение отмывки сульфитных щелоков в сцежах. Бьюлер (Studies in blowpit washing of spent sulphite liquor. Buehler J. Marshall), Tappi, 1957, 40, № 6, A216—A218 (англ.)

Объем сульфитных щелоков (Щ), отбираемых при промывке сульфитной целлюлозы (Ц) в сцежах, может быть уменьшен за счет уменьшения частичного смешения Щ с промывной водой, если после выдувки образующийся конус Ц в верхней части сцежи разравнивают струей воды высокого давления для равномерного распределения Ц по поверхности сцежи, после чего подают воду в верхней части сцежи в горизонтальном направлении для вытеснения щелока. Лучшие результаты получают при подаче на разравнивание Ц щелока и при начале промывки Ц водой только после предварительного понижения уровня жидкости в сцеже на 60 *см* ниже поверхности промываемой Ц. Это предупреждает смешение Щ с водой в начале промывки. При отборе 75% органич. в-в, образующихся при варке, средняя конц-ия в-в в отобранном Щ увеличивается с 10,1% до 11,4%. А. Закощиков

52310. Эффективная площадь поперечного сечения капилляров древесины при нейтральных и щелочных варках. Стоун (The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH. Stone John E.), Tappi, 1957, 40, № 7, 539—541 (англ.)

Условия, определяющие внутреннее набухание осиновой древесины, изучали по изменению электропроводности древесины, насыщ. различными буфферными р-рами щелочи с различным pH. Показано, что до pH $\leqslant$ 12,5 эффективная площадь поперечного сечения капилляров (ЭПК) в древесине в поперечных направлениях остается постоянной и более низкой, чем в продольном направлении. При pH 13,5 ЭПК в поперечных направлениях достигает 80% от ЭПК в продольном направлении. Из резюме автора

52311. Улучшение качества крафт-целлюлозы для производства мешочной бумаги. Моску, Фрай (Incercări de îmbunătăţire a calităţii celulozei sulfat folosită la fabricarea hîrtiei de saci. Moscu V., Fray H.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 3, 90—93 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Улучшение было достигнуто увеличением сульфидности варочного щелока и изменением режима варки. Из резюме автора

52312. Реконструкция сульфатцеллюлозного завода. Вильсон (Dryden success story. Wilson Albert W.), Pulp and Paper, 1957, 31, № 12, 42—53 (англ.)

Описаны технич. усовершенствования при реконструкции з-да фирмы Dryden Paper Co., проведенной в 1953—1957 гг. Выработка целлюлозы (Ц) возросла от 72 000 до 142 000 *т* в год.. Дополнительно вырабатываемую Ц выпускают в виде беленой сульфатной Ц высокого качества с белизной 89—90%. Цех отбелки пропускает в сутки 350 *т* Ц, з-д вырабатывает в сутки 150—200 *т* бумаги. Отбелку проводят в башнях Камир в пять ступеней, по схеме: хлорирование — обработка щелочью — отбелка ClO_2 — щел. обработка — отбелка ClO_2. З-д располагает самой крупной в мире установкой для получения ClO_2 по методу Матесона продуванием в кислый р-р $NaClO_3$ смеси SO_2 и воздуха, производительностью 6 *т* ClO_2 в сутки. В отбелочном цехе для аппаратуры и трубопроводов использованы нержавеющая сталь, фарфор, спец. трубы из стекла Пирекс с каркасом в виде металлич. сетки, пластмассы (на основе поливинилхлоридных и полиэфирных смол) и др. Все управление централизовано с использованием кнопочной системы. Вода, поступающая в произ-во, предварительно фильтруется. Рубительное отделение автоматизировано. В варочном отделении, имеющем 11 варочных котлов, используется рециркуляция жидкости, с нагревом ее вне котла в спец. подогревателе. Котлы снабжены в нижней части гидравлически-управляемой задвижкой для выдувки массы. Промывку Ц осуществляют четырехступенчато на вакуум-фильтрах, при сортировании Ц используют центробежные сортировки. Подробно описаны отделения для регенерации щелочи, бумажная машина с круглосеточным столом, реконструированная в машину для сушки Ц. А. З.

52313. Реконструкция сульфатцеллюлозного завода. Глен (Dryden expands from 250 to 500 tons a day. Glen Alec), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 11, 10—12, 14, 16, 18, 23—24, 26, 28, 32, 34, 36 (англ.)

О з-де Dryden Paper Co. См. также предыдущий реферат. А. З.

52314. Повышение выхода целлюлозы из древесных отходов. Самюэлс (Expanding pulp outlet from wood residues. Samuels R. M.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1956, 9, № 7, 34—36 (англ.)

Из опилок и стружек во вращающихся котлах или аппаратуре непрерывного действия получают целлюлозу (Ц), применяемую как наполнитель в композиции бумаги. Ц, полученная из стружек, является более длинноволокнистой и прочной, чем полученная из опилок. По сопротивлению разрыву Ц, полученная из стружек, не уступает обычной крафт-целлюлозе, но сопротивление ее продавливанию и надрыву является меньшим, чем у Ц из щепы на 15 и 45% соответственно. Приведены условия повышения выхода Ц: меньшая продолжительность варки, понижение т-ры, применение нейтр. сульфитного способа. Предложен способ произ-ва (из отходов) Ц типа древесной массы с применением дефибрирования щепы в винтовом прессе и последующего размола в дисковой мельнице. А. Сафьян

52315. Производство полуцеллюлозы из осины по нейтрально-моносульфитному способу для гофрированного картона. Хорст (How American Box produces NSSC corrugating medium from aspen. Horst C. W.), Paper Trade J., 1958, 142, № 4, 22—24 (англ.)

Завод выпускает в сутки 375 *т* полуцеллюлозы с выходом 78% по методу непрерывной варки с Na_2SO_3 (I) в 6-трубных аппаратах Пандиа. Условия варки: конц-ия I 9,5%, отношение варочный р-р : древесина-

25:1; давл. 11,8 *кГ/см²*; т-ра 190°; продолжительность 12 мин.; pH варочного щелока в конце варки 8,0—8,5. После выдувки М с содержанием сухих в-в 43% обрабатывают на дисковых рафинерах. Промытую М хранят при конц-ии сухих в-в 18%. З-д потребляет энергии 550 *л. с.*, имея запас мощности в 110 *л. с.* Ю. Чельцова

52316. **Производство полуцеллюлозы из красной ольхи по нейтральному моносульфитному способу на предприятии Weyerhaeuser. Найт** (Weyerhaeuser pioneers with NSSC pulping of red alder. Knight R. Gordon), Paper Trade. J., 1957, **141**, № 52, 23—25 (англ.)

В 1955 г. пущен з-д-комбинат фирмы W. Longview, Wash., который производит сульфитную полуцеллюлозу варкой на Mg-основании, беленую сульфатную целлюлозу (после 6-ступенчатой отбелки), гофрированный картон. З-д регенерирует сульфитные и сульфатные щелока выпариванием до содержания 45% сухих в-в и сжиганием в печах Томлинсона. Выход полуцеллюлозы 70—75%. Массу при конц-ии 0,7% формуют на длинносеточной машине фирмы Beloit производительностью 200 *т* в сутки. Е. Гурвич

52317. **Нейтральная сульфитная варка камыша. Фишгольд** (Cercetări cu privire la folosirea procedeului sulfit neutru de sodiu (S. N. S.) la dezincrustarea stufului Fischgold S.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 7, 238—244 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Исследована зависимость нейтральной сульфитной варки камыша от различных факторов: зависимость делигнификации от начальной и конечной конц-ии варочного щелока и т-ры; зависимость степени потребления SO_2 от растворения лигнина. В зависимости от условий варки могут быть получены полуцеллюлозы (ПЦ) со сходными физ. и механич. свойствами при различных выходах. Верхний предел расхода SO_2 на варку является прямой функцией потребления SO_2. Кол-во растворенного лигнина камыша является обратной функцией поглощения SO_2 (почти линейной при 70—40 *г* SO_2 на 1 *кг* камыша); т. к. потребление SO_2 ограничено данной т-рой, то делигнификация возможна только в некоторых пределах. Для получения ПЦ с наиболее высокими физ. и механич. качествами имеют большое значение процессы дефибрирования и размола и применяемое оборудование. Резюме автора

52318. **Прибавление едкого натра при отбелке целлюлозы. Льюис** (Caustic soda addition in pulp bleaching. Processing and engineering data. Lewis G. W., Jr), Chem. Process., 1957, **20**, № 5, 242 (англ.)

Приведена ф-ла для расчета скорости прибавления NaOH (I) при непрерывном процессе отбелки: $F = 10RC/T$, где R — скорость потока целлюлозы *кг/мин*, C — кол-во потребного **I**, %, T — конц-ия **I**, *г/л*, и F — скорость прибавления **I**, *л/мин*. Приложена номограмма. Ю. Ч.

52319. **Исследование процесса отбелки вискозной целлюлозы. Суревич, Май, Борек** (Badania procesu bielenia niejednorodnych mas celulozowych wiskozowych. Surewicz Włodzimierz, Maj Janusz, Borek Stanisław), Przegl. papiern., 1957, 13, № 12, 353—359 (польск.; рез. русск., англ.)

Показано, что подбором условий отбелки может быть достигнута значительная однородность целлюлоз (Ц) по степени разложения и частичная однородность по вязкости. Однако фильтруемость вискозных р-ров (ВР), полученных из смесей Ц, унифицированных указанным способом, обычно хуже фильтруемости ВР, полученных из каждой отдельной Ц. Из резюме автора

52320. **Об УФ-абсорбции целлюлозы. Шурц** (Zur UV-Absorption der Cellulose. Schurz J.), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 3, 98—103 (нем.)

Приведены кривые поглощения в УФ-свете для некоторых простых сахаров, водн. и щел. экстрактов целлюлозы (Ц) после действия H_2O_2 и УФ-света, остаточной гемицеллюлозы (ОГЦ) и пожелтевшими р-рами Ц. Выделена группа окисленных целлюлоз с максимумом поглощения в УФ-свете при 3770—3840 *мм*$^{-1}$, для которой предложено название оксицеллюлоза I (ОЦ-I). ОЦ-I образуется при окислении и действии УФ-света и кислорода на природную и регенерированную Ц; в зависимости от длины цепи ОЦ-I нерастворима или растворима в щелочи или в воде. ОЦ-I является существенной составной частью ОГЦ и главным носителем вредного влияния гемицеллюлоз на волокно. ОЦ-I образуется при пожелтении Ц под действием света и кислорода как промежуточный продукт, который затем деполимеризуется в сильно окрашенные низкомолекулярные соединения. Ю. Вендельштейн

52321. **Распределение замещающих групп в частично метилированных целлюлозах. Часть 1. Гомогенная и гетерогенная реакция с метилсульфатом. Крон, Линдберг** (The distribution of substituents in partially methylated celluloses. Part 1. Homogeneous and heterogeneous reaction with methyl sulphate. Croon Ingemar, Lindberg Bengt), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 22, 843—849 (англ.; рез. шведск., нем.)

Исследовано распределение фракций метилцеллюлоз с различной степенью замещения в образцах хлопковой целлюлозы, подвергнутой однократному метилированию диметилсульфатом. В двух случаях метилировали целлюлозу, растворенную в гидроокиси триэтилбензиламмония (гомог. метилирование); метилированию в гетерог. среде были подвергнуты 4 образца, полученные из алкалицеллюлозы I (18,9% NaOH) и 2 образца из алкалицеллюлозы II (35% NaOH). После кислотного гидролиза состав компонентов гидролизата количественно исследован с помощью угольной хроматографич. колонки, хроматографии и электрофореза на бумаге. Были определены продукты гидролиза частично метилированных Ц — глюкоза, 3 монометиловых и 3 диметиловых эфира и триметилцеллюлоза. Результаты анализа хорошо совпали с теоретич. расчетом кол-ва продуктов, образующихся при гомог. метилировании, если принять: равную доступность для метилирования всех глюкозных остатков; соотношение легкости метилирования углеродных атомов, равное для $C_{(2)} : C_{(3)} : C_{(6)} = 3,5 : 1 : 2$; вдвое большую скорость метилирования третьего углерода после метилирования второго; отсутствие влияния концевых групп на метилирование. Метилирование в гетерог. среде показало, что 50% гидроксильных групп легче доступны для метилирования, чем остальные, соотношение реакционной способности углеродов не отличается от найденного при гомог. метилировании. А. Закощиков

52322. **Фракционирование целлюлозы посредством H_2SO_4. Калисту, Симионеску** (Sul frazionamento della cellulosa mediante H_2SO_4. Calistu Elena, Simionescu Cristoforo), Ind. carta., 1956, **10**, № 10, 109—113 (итал.)

Исследованы: влияние т-ры и длительности стояния р-ров целлюлозы (Ц) в H_2SO_4 на распределение фракций Ц при осаждении водой; влияние происхождения целлюлозного материала; влияние конц-ии р-ра на его вязкость (В); связь между В и степенью полимеризации (СП). Низкие т-ры (от −15 до −20°), длительное стояние и высокие конц-ии к-ты способствуют выпадению Ц в осадок, в особенности в области высокомолекулярных фракций. Приведены кривые распределения фракций Ц различного происхождения — из древесины, хлопка, соломы и других материалов. При отбелке Ц $Ca(ClO)_2$ в щел. среде кривая распределения фракций Ц сдвигается в сторону понижения растворимости в к-те (растворено в 30%-ной H_2SO_4: до отбели-

вания 10,15%, после отбеливания 8,89%; в 40%-ной H_2SO_4 соответственно 12,17% и 10,96%). Кривая В разб. р-ров Ц в к-те обнаруживает характерный для гетерополярных р-ров минимум, который может быть использован для определения величины молекулы и СП. Библ. 22 назв. З. Бобырь

52323. Действие целлюлазы на полимеризацию целлюлозы и гидратцеллюлозы. Рис, Сигал, Трипп (The effect of cellulase on the degree of polymerization of cellulose and hydrocellulose. Reese Elwyn T., Segal Leon, Tripp Verne W.), Text. Res. J., 1957, 27, № 8, 626—632 (англ.)

Изучено действие фермента целлюлазы (ФЦ) на степень полимеризации (СП), растворимость в щелочах, размер частиц и на убыль в весе в результате кислотного гидролиза хлопка бученого, мерсеризованной декристаллизованной, аминированной и декристаллизованной целлюлозы (Ц) и гидратцеллюлоз (ГЦ), полученных в различных условиях обработки. Найдено, что при гидролизе Ц под действием ФЦ образуется осадок с низким значением СП и более высокой растворимостью в щелочах, чем исходная Ц. При ферментативном гидролизе ГЦ СП не изменяется, растворимость в щелочах повышается, размер частиц (по наблюдениям в электронном микроскопе) не изменяется. При ферментативном гидролизе Ц в смеси с ГЦ величина частиц изменяется. Скорость гидролиза убывает по мере накопления остатков ГЦ, устойчивых к последующему гидролитич. воздействию. Библ. 16 назв. Д. Кантер

52324. Определение кислого сернокислого эфира в нестабилизированном нитрате целлюлозы способом гидролиза. Ганьон, Кирстед, Ньюболд (Determination of sulphate acid ester in unstabilized cellulose nitrate by the hydrolysis method. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 291—295 (англ.)

Исследован способ гидролиза в водно-ацетоновых р-рах для определения кислого сернокислого эфира (Э) в нестабилизированных нитратах целлюлозы (гравиметрически и тетриметрически). Точность определения в нитратах хлопковой и древесной целлюлозы, содержащих ~ 100% Э, соответственно от —0,1 до +5,9% и от +0,4 до +9,2%, а в нитратах целлюлозы, содержащих 69—43 и 69—47% Э, соответственно от +1,8 до +13,4% и от +0,4 до +21%. Содержание Э в нестабилизированных нитратах хлопковой и древесной целлюлозы повышается по мере понижения содержания N. Ю. Вендельштейн

52325. Изучение некоторых видов резенов японского таллового масла. Ито (Ito Shunsuke), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol. Nihon Univ., 1956, № 14, 145—147 (японск.; рез. англ.)

Из японского таллового масла выделена и очищена вакуумной дистилляцией резеновая фракция, в составе которой идентифицированы: α-камфорен (по HCl-производному), *цис*-стильбен и его изомер (по УФ-спектрам поглощения) и ретен, идентифицированный по пикрату и продуктам окисления. Э. Тукачинская

52326. Проблема регенерирования химических реагентов из отработанных щелоков при производстве полуцеллюлозы (в частности методом карбонизации). Иванов (Das Halbzellstoffablaugenproblem unter besondere Berücksichtigung der Aufschlußchemikalienwiedergewinnung nach dem Karbonisierungsverfahren. Iwanow I.), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 9, 193—200 (нем.)

52327. Различные системы для регенерации химических реагентов из отработанных щелоков от полухимических нейтральных сульфитных варок. О'Донохью (Sistemi per il ricupero dei liscivi di scarcio delle cotture semichimiche al solfito neutro. O'Donoghue Roderick), Ind. carta, 1955, 9, № 11, 133—139 (итал.)

52328. Регенерация извести на крупном заводе для выработки газетных бумаг. Херод (Bowaters Southern Paper Corp. Lime basic to operations in huge newsprint mill. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 12, 94—95, 98—99, 146 (англ.)

На з-де фирмы Bowaters Southern Paper Corp. после реконструкции в 1957 г. производительность увеличена до 300 000 *т* газетной бумаги и 50 000 *т* крафт-целлюлозы. З-д расходует в сутки > 130 *т* извести, 90% которой составляет известь, регенерированная сжиганием щелоков. Свежую известь (~ 9 *т/сутки*) вносят во вращающиеся печи, в которых обжигают регенерированную известь. А. З.

52329. Особенности регенерационного отдела целлюлознобумажной фабрики Галифакс. Маханна (New recovery plant at Halifax has many interesting features. Mahannah E. A.), Paper Trade J., 1957, 141, № 45, 34—36 (англ.)

Заводские здания имеют открытую конструкцию (под кровлю заключен лишь один цех). Дымовая труба содорегенерационной установки 91,5 *м* имеет спец. насадку (сопла) на ее верхушке для форсирования выхода газа (до 27 *м/сек*). Наличие в электрофильтрах Коттрелля трех камер с мокрым дном для сбора уноса обеспечивает непрерывную работу установки. К.п.д. котла 95%. Т-ра уходящих газов 170°. Т-ра перегретого пара 460°. Давление в котле 60 *атм*. Имеется установка для обработки сульфата и пневматич. его подача. Обеспечен автоматич. контроль процесса горения и технологич. процессов охлаждения и очистки воздуха. Е. Гурвич

52330. Значение надлежащего измельчения древесины (для варки). Массе (The importance of proper chipping. Masse Georges), Forest Prod. J., 1957, 7, № 10, A55—A56 (англ.)

Новая рубительная машина фирмы Guilliet для измельчения различного вида сырья обеспечивает хорошую пропитку щепы варочным р-ром. Производительность машины 3 *т/час*, потребляемая мощность 50 *л. с.* Е. Гурвич

52331. Быстрый метод определения влажности. Каянне (A rapid method for moisture determination. Kajanne Paavo), Paperi j puu, 1957, 39, № 8, 391—392, 393—394, 396, 398 (англ.)

Для определения влажности навеску древесины или других целлюлозосодержащих материалов экстрагируют пиридином (I) и определяют влажность экстракта по показателю преломления (n^{20}). Х. ч. I увлажняют некоторым кол-вом воды (~ 8%) для получения стандартного I с n^{20} 1,5000. 15 ± 0,05 *мл* подготовленного таким образом I и навеску образца (~3 *г* ± ± 2 *мг*) помещают в медицинский шприц емк. 50 *мл* с перфорированной пластинкой из нержавеющей стали. Передвигая взад и вперед поршень, перемешивают I с образцом. Равновесие устанавливается через 5—15 мин. Отбирают через иглу несколько капель жидкости и определяют n^{20}. Для облегчения расчетов составлена номограмма. Точность определения 1—2% (абс.). В. Высотская

52332. Быстрый химический метод определения засоренности льняного волокна. Фронцковякова (Szybka metoda chemiczna oznaczania zanieczyszczeń włókna lnianego. Frąckowiakowa Mieczysława), Prace Inst. przem. włókien łykow., 1957, 5, № 3, 19—22 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Разработан метод определения засоренности волокна (В) путем растворения В в H_2SO_4, по которому получены результаты, близко совпадающие с получаемыми при ручном определении засоренности при

одновременном сокращении затраты времени на анализ.
Из резюме автора

52333. **Распределение волокон по размеру пор в древесной целлюлозе и бумаге.** Мак-Найт, Мершессо, Мейсон (The distribution of pore-sizes in wood-pulp fibres and paper. McKnight T. S., Marchessault R. H., Mason S. G.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, **59**, № 2, 81—88 (англ.)

Рассмотрены методы определения размера пор (П) в природных полимерах (целлюлозе). Показано, что сушка при т-ре $< 0°$ дает больший объем П в волокнах, чем сушка испарением, без существенного изменения среднего размера П. Влияние обезвоживания на объем П незначительно; радиус межфибриллярных П в бумаге составляет от 1 до 40 μ, в зависимости от ее сорта. Большая часть П имеет радиус 1—2 μ.
А. Сафьян

52334. **Сила сцепления целлюлозных листов.** Йиме, Хунгер (Die «Haftfestigkeit» von Zellstoffblättern. Jayme Georg, Hunger Günther), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 23, 900—901 (нем.)

Предложен способ определения «прочности слипания» целлюлозных листов, основанный на измерении величины усилия, необходимого для разъединения двух сложенных в мокром состоянии и высушенных листов целлюлозы. Величину усилия определяют в аппарате Брехта и Хейнингера для измерения начальной прочности во влажном состоянии. Полагают, что способ может быть использован, наряду с электронномикроскопич. исследованиями и определением способности целлюлоз удерживать воду, для исследования характера связей между волокнами в бумаге и коллоидики. процесса ороговения волокна.
Ю. Вендельштейн

52335. **Определение сахаров в отработанных сульфитных щелоках.** Сато, Мацумура, Миякава, Иосимура (Determination of reducing sugars in sulphite waste liquors. Sato Koichi, Matsumura Yoshihiro, Miyakawa Kei, Yoshimura Shinzo), Svensk papperstidn., 1958, **61**, № 3, 68—71 (англ.; рез. шведск., нем.)

Разработан новый способ удаления лигносульфоновых к-т (ЛК) из отработанных сульфитных щелоков (Щ) катионными мылами (КМ) перед определением сахаров (С) в Щ. Изучены условия осаждения ЛК лаурилдиметилбензилоксиэтиламмонийхлоридом в зависимости от конц-ии, pH и влияния электролитов (KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$ и K_2SO_4). Присутствие КМ не препятствует определению С. Осажденные ЛК не адсорбируют значительных кол-в глюкозы. Определение С (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы и фруктозы) после удаления ЛК проводили восстановлением Cu с последующим окрашиванием арсеномолибдатом аммония и антроновым методом (колориметрирование окраски, вызываемой прибавлением р-ра антрона и тиомочевины в H_2SO_4) в сравнении с способами Фелинга и Бертрана. Установлено, что антроновый способ дает сильно завышенные результаты. Пример. 100 *мл* Щ разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 4 *мл* 6 н. HCl, нагревают 10 мин. в вакууме на водяной бане для удаления SO_2; охлаждают, фильтруют, промывают водой, фильтрат доводят до 250 *мл*, 1 *мл* р-ра разбавляют до 50 *мл*, к пробам по 1 *мл* последнего р-ра прибавляют 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 *мл* 1%-ного р-ра цетилтриметиламмонийбромида (I); через 10 мин. отмечают (визуально) полное осаждение ЛК (напр. при 0,2 *мл* реактива); к 3 пробам р-ра по 10 *мл* прибавляют 1,5; 2,0 и 2,5 *мл* р-ра I, отбирают пробу с наиболее полным осаждением ЛК, фильтруют или центрифугируют; прозрачный, почти бесцветный р-р анализируют на содержание сахаров. При определении С в технич. р-ре Щ, содержащем 215,9 *г/л* ЛК, найдено 60,4—60,9% сахаров по способу восстановления Cu, 67—69,5% по антроновому методу и 62,3—62,8% по способу Бертрана.
Ю. Вендельштейн

52336. **Определение водорастворимых производных лигнина посредством реактива Фолина-Дени.** Ганьчарчик (Oznaczanie rozpuszczalnych w wodzie pochodnych ligniny za pomocą odczynnika Folin-Denisa. Gańczarczyk Jerzy), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 4, 120—124 (польск.)

С применением спектрофотометрич. методики (РЖХим, 1958, 38318) проведены определения лигнинсульфокислот (ЛСК) в сульфитных щелоках, продуктах их переработки (концентраты, преципитат Говарда, различные препараты ЛСК). Изучено влияние нелигниновых в-в на результаты определений, выведены соответствующие поправки. Установлено, что различные физ.-хим. факторы изменяют чувствительность ЛСК к реактиву Фолина-Дени, вследствие чего требуется введение эмпирич. поправок в результаты.
Я. Штейнберг

52337. **Современная установка для хранения суспензий целлюлозы высокой концентрации.** Мак-Ферсон (Modern high density pulp storage. McPherson John A.), Paper Mill News, 1957, **80**, № 48, 8—9, 16 (англ.)

Изучена целесообразность и экономичность строительства хранилищ силосного типа для целлюлозы (Ц). Принятая з-дом конструкция хранилищ обеспечивает хранение более уплотненной Ц и выработку на машине бумаги из смеси любых пропорций Ц из хвойных и лиственных пород древесины. В двух хранилищах диам. 8 *м*, высотой 16 *м*, емк. по 100 *т* Ц хранится при конц-ии 10—11%. Из хранилища масса поступает в бассейн, где разбавляется до конц-ии 4%, и затем в рольный отдел. Схема обслуживается контрольной аппаратурой с автоматич. регулированием. А. Сафьян

52338. **Кинетика влагопоглощения и влагоотдачи крафт бумаги и картона.** Мур (Rate of moisture gain or loss in kraft paper and board. Moore John S.), Tappi, 1956, **39**, № 6, A195—A196 (англ.)

Проведено изучение скорости поглощения и отдачи влаги бумагой и картоном при помещении их в атмосферу с постоянной относительной влажностью при данной т-ре. Отмечено, что с повышением веса 1 *м*² материала достижение равновесных значений влажности замедляется. Приведены кривые кондиционирования при различных условиях.
А. З.

52339. **Влияние растворимых в щелочах полисахаридов на свойства целлюлозы и бумаги.** Уотсон, Стюарт, Дадсуэлл (The influence of the alkali-soluble polysaccharides on pulp and paper properties. Watson A. J., Stewart C. M., Dadswell H. E.), Tappi, 1956, **39**, № 5, 318—324 (англ.)

Щелочерастворимые полисахариды (ЩРП), экстрагированные холодным 5%-ным р-ром NaOH из сульфатной целлюлозы (Ц) эвкалипта, частично осаждаются при подкислении щел. р-ра до pH 3,3. Для ЩРП из сосновой Ц такого осаждения не наблюдается. При осаждении ЩРП при pH 3,3 в присутствии Ц кол-во ЩРП, удерживаемых волокнами Ц, было меньше кол-ва осажденных из р-ра. Размол увеличивает задерживание Ц осажденных ЩРП. Свойства листа, зависящие от связывания волокон, ухудшаются при удалении ЩРП. Добавление выделенных ЩРП к экстрагированным щелочью Ц вызывает некоторое улучшение прочности Ц, но не восстанавливает их исходной прочности по сравнению с Ц, не экстрагированной щелочами.
М. Чочиева

52340. **Факторы, влияющие на скорость проникновения, абсорбцию, степень поглощения растворов масел и смол впитывающими бумагами.** Арледтер (Factors influencing the oil and resin solution pene-

tration rate, absorbency, and the resin pickup of absorbent papers. Arledter Hanns F.), Tappi, 1957, 40, № 7, 513—519 (англ.)

Исследовано влияние вязкости и т-ры масел (касторового, силиконового), смол (С) (фенольных и меламиновых), типа р-рителей (вода, спирт) и конц-ии С на скорость проникновения С, на пробу Клемма, капельную пробу и на степень поглощения С. Продолжительность проникновения С определяли аппаратом Виллиамса в комбинации с фотоиндикатором. Изучено влияние на скорость проникновения С относительного веса бумаги, ее плотности и толщины, содержания наполнителя в ней, скорости обработки, давления прессов. Описан лабор. прибор для изучения поглощения С впитывающими бумагами. Из резюме автора

52341. К теории и практике смоляной проклейки бумаги. 1. Влияние жесткости производственной воды. Яйме, Арледтер (Beiträge zur Theorie und Praxis der Harzleimung des Papiers. 1. Der Einfluss der Härte des Fabrikationswassers. Jayme Georg, Arledter Hanns), Das Papier, 1955, 9, № 1/2, 7—12 (нем.; рез. англ., франц.)

Ин-том химии целлюлозы разработаны стандартные условия проклейки бумаги, измерения степени проклейки, осаждения канифоли и определения объема осажденной канифоли. Оптимальная проклейка достигнута при 2° жесткости по немецкой шкале. Осаждение канифоли посредством $CaCl_2$ значительно медленнее, чем $Al_2(SO_4)_3$. Степень гидратации (определение центрифугированием), т. е. кол-во воды, удержанной осадком, уменьшается с уменьшением валентности катиона и зависит от характера аниона. Напр., степень гидратации при осаждении суспензии канифольного клея, содержащего 37,3% канифоли, с $Al_2(SO_4)_3$ в 15,3 раза выше, чем с NaCl; соответственно удержание канифоли в готовой бумаге выше. Из резюме авторов

52342. Реологические свойства бумажной массы. II. Зависимость между трением в трубопроводах и величиной напряжения сдвига для суспензии крафт-целлюлозы и древесной массы. III. Зависимость скорости движения бумажной массы от коэффициента трения в трубопроводах различных диаметров. Дерст, Дженнесс (The flow properties of paper pulp stock. II. The relationship of shear value to pipe friction for soda kraft and groundwood slurries. Durst Richard E., Jennees Lyle C. III. The relation of shear value to pipe friction for pipes of various diameters. Durst Richard E., Jenness Lyle C.), Tappi, 1955, 38, № 4, 193—198; 1956, 39, № 5, 277—283 (англ.)

II. Приведены методы и результаты эксперим. проверки вычисленного соотношения между величиной сдвига и трением в трубопроводах и примеры использования указанного соотношения в практич. работе.

III. Определяли потерю напора бумажной массой (М) с конц-ией 2—6% в трубопроводах (Т) диам. 152, 203 и 305 *мм* при ламинарном и турбулентном движении. Предложена эмпирич. ф-ла расчета коэф. трения в Т в зависимости от их диаметра для различных М, для которых были определены реологич. свойства. Ф-ла позволяет рассчитывать потери напора при прохождении М по Т без применения сложного и дорогостоящего оборудования. Совпадения вычисленных коэф. трения с полученными при применении чашечного вискозиметра составляли для разных видов целлюлозы 56,2% и 77%, в пределах допускаемых отклонений примерно ± 30%. Сообщение I см. РЖМех., 1955, 5521 А. Сафьян

52343. Оперативное планирование работы промышленной паро-энергетической установки. Ричардс (Operations planning for industrial steam power plants. Richards A. F.), Tappi, 1956, 39, № 6, A178—A180 (англ.)

Рассмотрены вопросы планирования работы и нормальной эксплуатации паро-силовой установки, обслуживающей произ-во на 500 *т* бумаги в сутки. А. З.

52344. Новая бумажная фабрика в Калифорнии.— (New paper mill for California.—), Paper Mill News, 1957, 80, № 44, 78, 80, 82 (англ.)

Сообщено о постройке новой бумажной ф-ки в Калифорнии с суточной производительностью ~ 50 *т* бумаги из целлюлозы, выработанной из отходов деревопереработки. А. З.

52345. О тенденциях в мировой экономике бумаги. Шиман (Hogyan fejlődik a világ papírgazdasága? Simán Gyula), Papíripar, 1957, 1, № 9—10, 161—169 (венг.)

Даны статистич. материалы о годовом потреблении всех видов бумаги на 1 человека в отдельных странах на 1955 г. и мировом произ-ве бумаги и целлюлозы в 1938 и 1955 гг. по странам и континентам. Рассмотрены перспективы развития бумажной пром-сти в ближайшие 20—25 лет, в частности возможности произ-ва «синтетических» бумаг. С. Розенфельд

52346. Облагораживание печатных бумаг обработкой синтетическими смолами. Рейх (Nyomópapirok felületi nemesítése műanyagokkal. Reich J. G.), Papíripar, 1957, 1, № 5-6, 93—98 (венг.; рез. нем., русск.)

Рассмотрены различные композиции для покрытий, содержащих крахмал и синтетич. смолы (карбамидформальдегидную, смеси полимеров, включающие акриловые эфиры, и др.), и способы нанесения покрытий на бумагу. Из резюме автора

52347. Требования к мелованной бумаге для высокой печати при больших скоростях. Гласман (Coated paper requirements for high-speed letterpress printing. Glassman Alex), Tappi, 1957, 40, № 6, 460—469 (англ.)

Рассмотрены требования к оценке поверхности мелованной бумаги (МБ) для скоростной высококачественной печати журналов и каталогов. Описан метод измерения допусков к восприятию печати МБ. Предложен метод испытания бумаги на «растяжимость при изгибе», отвечающий требованиям, которые предъявляются к бумаге в связи с применением связующих материалов. Из резюме автора

52348. Сушка ИК-лучами офсетной бумаги. Бисли (Infrared drying of offset paper. Beasley Daniel E.), Tappi, 1957, 40, № 8, A180—A182 (англ.)

На предприятии фирмы Crown Zellerbach Corp., США, производство офсетной бумаги увеличено за счет увеличения скорости сушки полотна бумаги при применении ИК-нагревателей и рациональной конструкции устройств, обеспечивающих более интенсивное снабжение воздухом сушильной части машины. Достигнутая скорость изготовления офсетной бумаги не уступает скорости изготовления писчей бумаги. Приложена схема. Ю. Чельцова

52349. Состав и свойства ротогравирной бумаги. Рудзинский (Skład i właściwości papieru rotograwiurowego. Rudziński Cz.), Poligrafika, 1957, 9, № 3—4, 9—14 (польск.)

Описано получение, состав и свойства ротогравирной бумаги и основные технич. требования к ее качеству. Я. Штейнберг

52350. Бумага из синтетических волокон. Кулев И. Г., Бум. пром-сть, 1958, № 2, 13

Общие сведения о произ-ве. Ю. Ч.

52351. Китайская бумага (Chinese tissue). Винчакевич (Bibułka chińska. Winczakiewicz Andrzej), Przegl. papiern., 1957, 13, № 6, 165—169 (польск.; рез. русск., англ.)

Сведения о произ-ве на китайской ф-ке в Ханджоу

бумаги, называвшейся в Польше «японской» (предлагается в дальнейшем называть «китайской»).

Из резюме автора

52352. **Стираемость машинописи.** Кодуайз (The erasure of typewritten characters on paper. Codwise Philip W.), Tappi, 1956, 39, № 8, 568—570 (англ.)

Приведены результаты испытаний стираемости знаков, напечатанных через ленту и через копировальную бумагу на различных бумагах; показано, что и на очень тонких спец. бумагах участки после стирания могут быть использованы для новой печати. Е. Гурвич

52353. **Производство бумаги для изготовления миканитобатиста и миканитобумаги (для электроизоляции).** Винчакевич (Produkcja papieru do wyrobu mikanitobatystu i mikanitopapieru. Winczakiewicz Andrzej), Przegl. papiern., 1957, 13, № 4, 127—128 (польск.)

Описаны результаты лабор. и заводских опытов изготовления бумаги для электроизоляционных материалов с применением комбинированного размола и добавлением крахмального клея. Бумага соответствует технич. условиям. Приведены ее физ.-хим. свойства.

Я. Штейнберг

52354. **Жесткие бумаги, проклеенные фенольной смолой.** Чантер (Phenolharz-Hartpapier. Tschanter Ernst), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 100, 16 (нем.)

Пластины жесткой бумаги, получаемые спрессовыванием при 160—165° и давл. 80—150 *кГ/см²* слоев бумаги, покрытых частично отвержденной крезольной смолой, имеют ограниченное применение в технике токов высокого напряжения вследствие зависимости диэлектрич. свойств (ДС) от направления внутри пластины (в продольном направлении ДС пластин хуже, чем в перпендикулярном к слоям), поэтому слишком низкие существующие нормы диэлектрич. потерь для этих пластин следует пересмотреть. Ю. Вендельштейн

52355. **Крестообразно крепированная крафт-бумага и ее применение.** Пайпер (Cross-creped kraft — a new kind of paper. Piper V. R.), Mater. Design Engng, 1957, 46, № 6, 138—142 (англ.)

Описан способ произ-ва крестообразно крепированной крафт-бумаги (КБ), по которому на 1-м цилиндре машины получают гофру по одной диагонали за счет установки ножа, снимающего бумагу (Б) в направлении, обратном вращению цилиндра, под углом 45° к плоскости вращения; после передачи Б на 2-й цилиндр ножом, установленным под углом 45° в направлении, обратном направлению первого ножа, делают гофру по другой диагонали. Описаны последующая обработка КБ и приобретаемые ею свойства. КБ применяют в качестве изоляционных покрытий, в мебельной пром-сти, как заменители декоративно-отделочных тканей и кожи (в частности, замши); для изготовления сидений для велосипедов и т. п. Е. Г.

52356. **Предварительное исследование зависимости свойств бумаги от свойств слоистых пластиков.** Шоу (A preliminary investigation of paper-laminate property relationships. Shaw G. R.), Tappi, 1957, 40, № 7, 537—539 (англ.)

Экспериментально показано, что процесс формирования листа, в частности различные виды целлюлозного сырья, не влияет на физ. и электрич. свойства изделий. При сопоставлении свойств бумаги-основы и готовых слоистых материалов, подтвердилось доминирующее влияние качества применяемых смол. Для произ-ва слоистых бумаг имеет большое экономич. значение дальнейшее углубленное изучение системы бумага — смола. Е. Гурвич

52357. **Применение поливинилового спирта в бумажной промышленности.** Лаури (Applications for polyvinyl alcohol in the paper industry. Lowry David F.), Paper Trade J., 1957, 141, № 51, 26, 28 (англ.)

Рассмотрено применение поливинилового спирта в бумажной пром-сти для придания бумаге жиронепроницаемости, улучшения печатных свойств, улучшения механич. прочности на продавливание и разрыв, для улучшения качества пигментных покрытий и т. п. Е. Гурвич

52358. **Материалы с термостойким покрытием.** Коллинс (Attacking the high temperature masking tape backing problem. Collins W. C., Miss), Paper, Film and Foil Converter, 1958, 32, № 1, 28—29 (англ.)

В автомобилестроении для покрытия участков, не подвергающихся окраске, применяют термостойкие волокнистые материалы, напр., бумажную основу с соответствующей проклейкой и покрытием. Рассмотрены методы предварительной обработки бумаги до пропитки, подбор различных синтетич. волокон, антиокислителей и других компонентов. Е. Гурвич

52359. **Изготовление бумажного литья из древесных целлюлоз.** Ламперт (Über die Herstellung von Formkörpern aus Holzfaserstoffen. Lampert Helmut), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 11, 478—483 (нем.; рез. англ.)

Описаны различные методы изготовления бумажного литья из древесных целлюлоз и других волокнистых масс — методы обычного литья, литья с последующей подпрессовкой, с применением обогреваемой матрицы и др. А. З.

52360. **Новое картонное предприятие фирмы Container Corp. в Калифорнии.—** (Container Corp. s new. California paperboard mill.—), Paper Mill News, 1957, 80, № 52, 4—6, 18, 21 (англ.)

Описана ф-ка Санта Клара, Калифорния, одно из наиболее автоматизированных предприятий по произ-ву лайнкартона и ящичного картона, производительностью 150 *т* в сутки. Е. Гурвич

52361. **Специальные предварительные покрытия и связующие вещества (для картона).** Вуд (Functional coatings and adhesives. Wood L. J., Jr), Paper Ind., 1958, 39, № 10, 853—855; Fibre Containers, 1957, 42, № 12, 118, 120, 122, 124, 126, 128 (англ.)

В настоящее время вместо применения для изготовления картонных изделий стандартного отбеленного картона (К) с последующим нанесением в один прием плотного смоляного покрытия (П) рекомендуется К с предварительным так называемым функциональным или «барьерным» П. Стоимость барьерного П составляет 50—85% общей стоимости отделки К. При дальнейшей переработке указанного К с барьерным П нанесение легкого дополнительного отделочного П может быть выполнено предприятием, перерабатывающим К в изделия. Для барьерного П применяют комбинации смол и пигментов с добавлением небольших кол-в загустителей для уменьшения проникновения П в основную массу К. Для придания высокой устойчивости к воде в качестве загустителя применяют аммиачную фракцию казеина. Ю. Чельцова

52362. **Современные направления в конструировании и применении оборудования для переработки бумаги.** Хейвен (Modern trends in converting equipment design and application. Haven R. S.), Paper Box and Bag Maker, 1957, Dec., 342, 344—347 (англ.)

Рассмотрены новейшие способы упаковки и требования, предъявляемые к упаковочным материалам и изделиям из бумаги (Б) и картона. Описаны усовершенствованные способы парафинирования Б, мелования, способ Champion Kromekote, нанесения водн. р-ров и эмульсий («пневматический шабер»); применение машин с тремя и четырьмя реверсивными валиками (reverse roll coater), с сушкой в ИК-лучах, секцией тиснения и печатной частью, для изготовления гибких материалов, напр. бумажной подложки, имити-

рующей дубленую кожу. Описаны машины для изготовления гофрированного картона, со спец. пропитывающим устройством, повышающим механич. прочность во влажном состоянии на 50%; машины непрерывного действия для нанесения полиэтиленовых покрытий с автоматизированными приспособлениями для перемотки Б. Приведены новые композиции покрытий: сверхчувствительные клеи и фотосмеси для записи результатов высокоскоростных электронных калькуляторов и пр. Е. Гурвич

52363. **Некоторые практические сведения об изготовлении облицовочных плит сухим способом. Шмидт** (Some practical aspects of particleboard core stock. Schmidt Dean E.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 10, A53—A54 (англ.)

Рассмотрены два метода получения плит из древесных отходов сухим способом — горячее прессование в многоплитных прессах и шприцевание. А. З.

52364. **Древесноволокнистые плиты как строительный материал с вязкоэластичными свойствами. Лундгрен** (Holzfaserhartplatten als Konstruktionsmaterial — ein viskos-elastischer Körper. Lundgren S. Ake), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, **15**, № 1, 19—23 (нем.; рез. англ.)

Древесноволокнистые плиты (П) рассматриваются как интересный строительный материал, дешевый и прочный при кратковременных нагрузках. Однако установлено, что прочность П и устойчивость против деформирования под действием длительных нагрузок значительно уступают тем же свойствам клееной фанеры. В практике удается использовать только ~15% прочности, которую П имеют при испытаниях под действием кратковременных нагрузок. Желательна разработка методов изготовления плит, высокопрочных при долговременных нагрузках. Из резюме автора

52365. **Древесные плиты с покрытием из синтетических смол. Фромм** (Kunstharzveredelte Faserplatten. Eigenschaften und Verarbeitung. Fromm H.), Holztechnik, 1957, **37**, № 1, 5—6 (нем.)

Рассмотрены свойства древесно-волокнистых плит (П) «Горнитекс-Супер», на поверхности которых при высокой т-ре и под большим давлением запрессован слой меламиновой смолы. Поверхность П отличается большой твердостью, устойчива к действию различных р-ров. Описаны условия механич. обработки П, применения их для различных целей, напр. для внутренней облицовки холодильников. А. З.

52366. **Влияние некоторых производственных факторов на пробой и на внутренние силы сцепления плит, изготовленных из стружки дугласовой пихты. Толботт, Малони** (Effect of several production variables on modulus of rupture and internal bond strength of boards made of green Douglas-fir planer shavings. Talbott J. W., Maloney T. M.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 10, 395—398 (англ.)

Исследовано влияние содержания смол (С), парафина (I) и объемного веса плит (П) на прочность П в зависимости от фракции стружек. П, изготовляемые из грубых фракций стружек (>4 меш), при любом содержании С и I имели бо́льшую прочность на разлом (при сгибании), чем П из мелких фракций. Наоборот, сопротивление продавливанию перпендикулярно поверхности было больше у П из мелких фракций. Прибавление 0,75%-ного I улучшало оба показателя механич. прочности П при любых содержаниях С, величине стружек и объемном весе П. Добавление С повышало прочность П, но при внесении 8% С относительный эффект несколько понижался. Е. Гурвич

52367. **Производство листового картона. II. Сушилки. Мань** (A kézilemezgyártás problémái. II. A müszáritók. Mány Gyula), Papíripar, 1957, **1**, № 7—8, 140—142 (венг.)

Описаны канальные сушилки, в частности циркуляционные. Изложены причины недостатков — расслоения картона, волнистости, неравномерности толщины. Даны соображения по экономике сушки, степени предварительного прессования. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 38345. С. Розенфельд

52368. **Технические требования и конструкция холодильных цилиндров на машине для нанесения слоя полиэтилена. Пенрод** (Pertormance and design data of cooling rolls on polyethylene extrusion laminating machines. Penrod William R.), Tappi, 1956, **39**, № 8, 588—591 (англ.)

Описана конструкция и приведены основные расчетные данные для изготовления цилиндров. А. Сафьян

52369. **Устройство, уменьшающее износ сукон бумагоделательной машины. 1. Продувочная камера. Китано Акитоси, Араки Масацугу, Тати Исаму**, Сипа Гикёси, J. Japan Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, **11**, № 8, 496—498, 515 (японск.; рез. англ.)

Повышения срока службы нижнего сукна машины, в особенности имеющей только одну прессовую секцию, достигают заменой стационарных вакуумных ящиков устройством (У), обеспечивающим уменьшение трения. У состоит из продолговатой камеры, имеющей на стороне, соприкасающейся с сукном, щель, ограниченную резиновыми прокладками. В камеру подается сжатый воздух, который в процессе работы выходит через указанную щель. Кроме уменьшения износа сукон У обеспечивает экономию потребления энергии, благодаря чему стоимость У окупается за полгода. Из резюме автора

52370. **Рассмотрение устройств для удаления конденсата в сушильных системах. Фишуик** (Design considerations affecting dryer drainage systems. Fishwick Horace P.), Paper Mill News, 1957, **80**, № 40, 62, 68, 72, 99 (англ.)

Показано, что увеличение скорости бумажных машин (М) вызывает необходимость в сравнительно высоком перепаде давления пара между сушильным цилиндром (Ц) и конденсатопроводом для эффективного удаления конденсата из Ц, что усложняет схему парораспределения и удаления конденсата. Становятся необходимыми также секционные продувные клапаны для быстрого удаления несконденсированных газов из сушильных Ц при пуске М и для сброса избытка пара во время работы. Для улучшения контроля и регулирования сушки необходимо отделение сукносушильных Ц от пароснабжения бумагосушильных Ц. С. И.

52371. **Некоторые оригинальные способы и процессы в современной бумажной промышленности Швеции. Абади-Момер** (Quelques méthodes et procédés originaux introduits récemment dans l'industrie papetière suédoise. Abadie-Maumert F. A.), Papeterie, 1957, **79**, № 10, 669, 671, 673, 675 (франц.)

Описаны усовершенствования, введенные в последнее время в шведской бумажной пром-сти: дополнительный обжиг (при ~1300°) и агломерация обожженого пирита с предварительным добавлением к нему свежего минерала до содержания S 5—8% для получения продукта, пригодного к утилизации в качестве руды в металлургии; автоматич. очистка топок паровых котлов; новая конструкция ролла с ротором, окруженным подвижным ситом, регулирующим степень размола; вращающийся лопастной фильтр большой производительности, повышающий конц-ию массы до 8—10% и выше при потерях волокна < 30 *мг/л*; сушка бумажного полотна при атмосферном давлении горячим воздухом, поддерживающим, направляющим и транспортирующим полотно, при сокращении времени высушивания вдвое. Планируется применение атомной энергии при произ-ве пара и электроэнергии. Ю. В.

52372. **Очистка оборудования с помощью химической обработки. Вильсон** (Maintenance cleaning with chemicals. Wilson L. B.), Tappi, 1956, **39**, № 3, 190—192 (англ.)

Указаны преимущества и методы применения для очистки оборудования бумажных ф-к хим. средств: к-т, щелочей, окислителей, восстановителей, хлорирующих средств, органич. р-рителей. Для устранения воздействия на оборудование р-ров к-т применяют хим. ингибиторы. А. Сафьян

52373. **Счетно-решающие машины и их применение в бумажной промышленности. Берджер** (Computers and their application in the paper industry. Berger R. C.), Tappi, 1956, **39**, № 6, 371—376. Discuss., 376—378 (англ.)

Обсуждаются перспективы применения электронных счетных машин в бумажной пром-сти для производственного контроля, напр., за работой двигателей, распределением энергии и электроэнергии и пр. А. З.

52374. **Требования, предъявляемые к производственному оборудованию при введении автоматического контроля. Вальтер** (Controllability of plant equipment. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1956, **11**, № 1, 37—43 (англ.)

При введении автоматич. контроля необходимо предварительное исследование процесса с целью установления оптимальных условий, при которых может быть осуществлено наиболее точное и гибкое его регулирование. Для целлюлозно-бумажной пром-сти особую важность имеет автоматич. регулирование уровня жидкости в резервуарах, процесса горения в печах, параметров, характеризующих работу паровых котлов, сушилок, влажности бумажного полотна и т. д. Приведены примеры регулирования технологич. процесса на его различных стадиях. А. Сафьян

52375. **Характеристики регулирующих систем. Шад** (The performance of regulating systems. Shaad G. E.), Tappi, 1957, **40**, № 5, 383—386 (англ.)

Изложены соображения о необходимости установления единой терминологии, применяемой в литературе по регулирующему и автоматич. контролю процессов, в частности в целлюлозно-бумажном произ-ве. А. З.

52376. **Техника микроскопии при лабораторных исследованиях бумаги. Чарлетт** (Paper laboratory microtechnique. Charlett S. M.), Paper Making, 1956, **75**, № 3, 7—10, 12—14, 16 (англ.)

Приведены методы подготовки образцов к микроскопич. анализу. Описан способ разделения волокон, основанный на флотации компонентов с различным уд. весом, а также применение дифференциальной окраски для волокон разного происхождения и обработки. Приведен перечень дифференциальных красителей. А. Сафьян

52377. **Усовершенствование методики отбора проб при определении толщины бумаги. Хартуэлл, Перселл** (The development of a new acceptance sampling procedure for the thickness of paper. Hartwell Frederick C., Purcell Warren R.), Tappi, 1956, 39, № 4, 238—242 (англ.)

Предложена методика, по которой рулон конденсаторной бумаги считается удовлетворяющим кондициям, если в пределах нормы находятся: отдельные определения (О) толщины на каждом его конце; среднее из пяти О на каждом конце рулона; отдельные О с одного конца рулона и среднее из пяти О на другом конце. Подобный отбор проб рекомендуется при определении пористости, плотности, сопротивления продавливанию и разрыву и других качеств. показателей конденсаторной, сигаретной, копировальной и других сортов бумаги. А. Сафьян

52378. **О системе классов и допусков в бумажной промышленности. Файнерман И. Д.**, Бум. пром-сть, 1958, № 2, 9—11

Приведены соображения о необходимости упорядочения вопросов об измерении показателей качества бумаги (Б), введении единой системы допусков и классов точности качеств. показателей Б и унификации всех параметров технологич. процесса произ-ва. Ю. Ч.

52379. **Качественное определение сорности. Биссон** (Qualitative aspects of speck analysis. Bisson Barry), Tappi, 1956, **39**, № 3, A178—A182 (англ.)

Приведены методы распознавания наиболее часто встречающихся в целлюлозе и бумаге загрязнений (костры, коры, смолы, резины, угля, меди, железа, песка, цинка, жира, остатков отбельных реагентов, бронзы и др.) и указаны применяемые при анализе хим. реактивы. Для быстрых и точных анализов требуется разработка спец. методик. А. Сафьян

52380. **Контроль влажности бумажного полотна. Лангмейд** (Sheet moisture control. Langmaid John F., Jr), Paper Mill News, 1957, **80**, № 40, 58 (англ.)

Для регулирования влажности бумаги, выходящей с бумажной машины, применяют различные методы — контроль постоянства т-ры в последней секции сушильной части машины, регулирование поступления пара в сушильную часть бумажной машины, измерение влажности готовой бумаги по электропроводности и по диэлектрич. постоянной. В производственных условиях наиболее удовлетворительные результаты получены при прямом измерении влажности бумаги по её электропроводности. А. З.

52381. **Неравномерности строения бумаги. Ройен** (Ongelijkmatigheid van de Papierstructuur. Royen A. H. H. van), Papierwereld, 1956, **11**, № 2, 31—36 (голл.)

Рассмотрены методы, применяемые при исследовании неравномерностей строения бумаги. Ни один из упоминаемых в статье методов не может быть признан удовлетворительным. Необходимо накопление эксперим. материалов в данной области. М. Нагорский

52382. **Об абсорбции в проходящем ультрафиолетовом свете пробными отливками бумаги, полученными на аппарате Рапид-Кетен. Тёппель** (Über Absorptionsmessungen an Rapid-Köthen-Prüfblättern im durchfallenden ultravioletten Licht. Töppel Otmar), Wochenbl. Papierfabr., 1957, **85**, № 11, 397—402 (нем.)

С целью использования избирательной абсорбции УФ-лучей лигнином для определения жесткости целлюлозы (Ц), взамен хим. определения измеряли абсорбцию УФ-лучей пробными отливками Ц, полученными на листоотливном аппарате Рапид-Кетен и предназначенными для определения механич. свойств. Измерениями в проходящем свете спектрофотометром M4Q фирмы Цейсс установлено, что зависимость между жесткостью сульфитной Ц и абсорбцией УФ-лучей не является линейной, что объясняется отсутствием линейной зависимости между жесткостью Ц и содержанием в ней лигнина. При продолжении работы имеют в виду сочетать измерение УФ-абсорбции с определением характера просвета бумаги. А. Закощиков

52383. **Газопроницаемость древесины и других целлюлозных материалов по отношению к окиси этилена. Бирд, Осгуд** (Permeability of wood and other cellulose products to ethylene oxide gas. Beard Harold C., Osgood Donald R.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 8, 265—266 (англ.)

Проницаемость к окиси этилена (I) упаковочных материалов определяли в спец. приборе, слой испытываемого материала составлял для древесины (Д) 101,4 *мм*. Опыты проводили при 13—30°, давлении

I 3 *мм* рт. ст., скорости тока воздуха 1/2 *л* в 1 мин. I определяли поглощением в 0,015 н. H_2SO_4, насыщ. $MgBr_2$, при индикаторе бромкрезолпурпуровом. Для многих видов Д газопроницаемость (ГП) на 1 $м^2$ оказалась < 32 *мг/мин* (нормальной ГП); для кипариса 163 *мг/мин*, для материалов «Транзит», «Мазонит» соответственно 185 и 913 *мг/мин*; для картона 2285 *мг/мин*. Для бумаг проницаемость к I изменялась от 7,7 до 6200 *мг/мин* на 1 $м^2$. А. Закощиков

52384. **Испытания влагопоглощаемости картона.** Никол (Practical tests of paperboard water absorbency. Nichol I. G.), Package Engng, 1957, 2, № 12, 27—30 (англ.)

Описаны практич. измерения величины смачивающей и водопоглощающей способности картонов, употребляемых как упаковочный материал на высокоскоростных автоматах. Определения вели капельным способом и измерением контактирующего угла (образуемого каплей и смачиваемой поверхностью). При применении различных связующих в произв-ве картона выявлено, что наилучшие результаты получаются при смоляной проклейке. Описаны применяемые приборы. Е. Гурвич

52385 К. **Современное производство древесной массы.** Клемм (Neuzeitliche Holzschlifferzeugung. Klemm Karl Heinz) [Papiertechn. Biblioth. 9]. Wiesbaden, Dr Sändig Verl. K.-G., 1957, 320 S. ill.) (нем.)

52386 К. **Новое в производстве газетной бумаги.** Фляте Д. М., М.-Л., Гослесбумиздат, 1957, 124 стр., илл., 3 р. 85 к.

52387 К. **Технические расчетные таблицы для бумаги и картона в килограммах в зависимости от числа листов и веса 1 $м^2$.** Рудас (Calculator tehnic pentru hîrtie şi cartoane în kilograme pe număr de coli în functie de gramaj. Rudas Edmond. Bucureşti, E. S. I. P., 1957, 240 p.) (рум.)

52388 П. **Способ для предупреждения забивания волокнистой массой теплообменника варочного котла в условиях циркуляционного нагрева варочной жидкости в теплообменнике (при непрямом нагреве).** Аннестранд (Sätt att vid cirkulationsvärmning av kokvätska till massakokare medelst värmeväxlare, s. k. indirekt värmning, förhindra värmeväxlarens igensättning med massafibrer. Annestrand E. A.) [AB Separator]. Шведск. пат. 153978, 3.04.56

После загрузки исходного сырья в котел откачиваемую из котла жидкость, до начала обогрева, в течение короткого времени полностью возвращают в котел, минуя теплообменник, который на это время отключают. Возвращаемую жидкость целесообразно вводить в наинизшую часть котла. Приложена схема. М. Нагорский

52389 П. **Непрерывный процесс отбелки.** Эванс (Continuous bleaching process. Evans Forest B.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2772138. 27.11.56

Недостатком существующего непрерывного процесса отбелки древесной целлюлозы, хлопкового пуха является невозможность обеспечить равномерное распределение небольших кол-в реагентов при обработке во 2-й башне (Б) из-за большой конц-ии массы (М). Предложен новый и совершенный прием для очистки, отбелки и облагораживания целлюлозных материалов (ЦМ). ЦМ хлорируют в первой Б, подавая Cl_2 в нижнюю часть Б. Благодаря размешиванию, обработка проходит равномерно. В 1-й Б конц-ия М 2—7%, pH М <3,5, что достигается добавлением минер., напр. серной к-ты. Хлорируют 30—120 мин. при т-ре холодной воды. При выходе из 1-й Б М разбавляют оборотной водой до конц-ии 1—2% и подают в зону промывки. Здесь хлорированную М отделяют от р-ра, промывают водой и смешивают с большим избытком (10—30-кратным) р-ра того реагента, которым волокно должно обрабатываться во 2-й Б, напр., с р-ром гипохлорита (I) или NaOH (II). По достижении равномерного смачивания волокна избыток I отделяют и перекачивают для укрепления, а М с содержанием 4—8-кратного избытка рабочего р-ра, т. е. с конц-ией 20—12%, подогревают (если нужно) и подают в верхнюю часть 2-й Б, длительность пребывания в которой М до выпуска ее из нижней части Б 20—120 мин. (при щел. обработках при 50—93°). При отбелке I применяют 0,5—2,0% активного Cl от веса М, при щел. промывке 2—8% II, при т-ре 50—70°, а при облагораживании 15% и большее кол-во II и т-ру ~93°. При многоступенчатой отбелке смачивание материала большим избытком р-ра реагента для обеспечения равномерности обработки повторяют после каждой ступени. А. Закощиков

52390 П. **Способ сообщения целлюлозным материалам устойчивости к воспламенению.** Мак-Миллан (Method of imparting flame-resistance to cellulosic materials. MacMillan Anne) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2779691, 29.01.57

Устойчивость к воспламенению сообщают целлюлозным материалам (регенерированной целлюлозе, эфирам целлюлозы, бумаге, бумажному картону, хлопку и т. п.) пропиткой их водн. р-ром растворимой в воде соли гуанилмеламина (I) и последующей обработкой $H_4P_2O_5$ или ее растворимыми в воде солями для осаждения в материале тонко раздробленного пирофосфата I в кол-ве 10—40% от веса материала, после чего материал грунтуют водн. р-ром метилированного метилолмеламина (II), сушат и нагревают для отверждения до нерастворимого в воде состояния. Несмываемую, устойчивую к воспламенению отделку материала можно также получить пропиткой его водн. р-ром соли I в смеси с II; высушиванием, пропиткой пирофосфатом и нагреванием до отверждения. Испытания на устойчивость к воспламенению проводят на образцах размером 225 × 150 *мм*, предварительно кондиционированных ⩾24 час. при 15,5—26,5° и относительной влажности 65 ± 2%. Образец помещают горизонтально на расстоянии 75 *мм* от края плоской латунной чашечки диам. 17 *мм* и высотой 7 *мм*, в которую наливают 0,3 *мл* абс. спирта и тотчас поджигают. Испытание прекращают, когда закончится тление; не вынимая из рамки, очищают края прогоревшего отверстия деревянным карандашом и измеряют наибольший диаметр прогоревшего отверстия. Примеры. (а). 221 *г* вытканной елочкой саржи пропитывают 15%-ным водн. р-ром хлоргидрата I до поглощения 14,8% сухой соли на вес сухой саржи, сушат, грунтуют 10%-ным р-ром $Na_2H_2P_2O_5$, снова сушат и промывают холодной водой, после чего в ткани остается 14,7% пирофосфата I. При испытании диаметр отверстия 50—56,3 *мм*. (б). Другой образец саржи пропитан водн. р-ром, содержащим 20% хлоргидрата I и 10% II, высушен при 45° и трижды пропущен через 10%-ный р-р $Na_2H_2P_2O_5$ при pH 4. После высушивания при 45° нагревают 5 мин. при 150°, промывают теплой водой и сушат. После отверждения можно снова обработать 5%-ным р-ром II и нагреть 5 мин. при 150°. Повторно обработанный образец размером 88 × 188 *мм* после обработки встряхиванием в сосуде с 200 *мл* 0,5%-ного р-ра мыла и 20 стальными шариками при 82° 45 мин., промывки водой и высушивания не изменяет устойчивости к воспламенению даже после 5 указанных обработок. Ю. Вендельштейн

52391 П. **Способ вторичной обработки эфиров целлюлозы** (Selluloosaeetterien jäekikäsittelymenetelmä) [Mo och Domsjö Aktiebolag]. Фин. пат. 27850, 10.09.55

Описан способ вторичной обработки растворимых в

холодной воде и нерастворимых в горячей воде эфиров целлюлозы для получения продукта, при растворении которого в холодной воде получается р-р с относительно небольшой вязкостью. Для указанной цели суспендированный в теплой воде эфир целлюлозы обрабатывают при pH 7—10 гипогалогенитом. М. Тойкка

52392 П. **Регенерация формамида из отработанных щелоков при варке растительных материалов с формамидом.** Оива, Тэран [Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 251, 22.01.55

После трех варок отработанный щелок обрабатывают ацетоном. После стояния осадок отфильтровывают; из фильтрата ацетон отгоняют при низкой т-ре. В остатке получают 96,9% $HCONH_2$. Осадок содержит лигнин и гемицеллюлозу. Э. Тукачинская

52393 П. **Обработка сульфитного щелока.** Рейнерт (Treatment of sulphite liquor. Reinert Armin E.) [Herbert H. Clark]. Пат. США 2780281, 5.02.57

Горячий отработанный сульфитный щелок (Щ) подвергают действию вакуума для удаления части воды в виде пара, охлаждают до низкой т-ры, сжимают до высокого давления и разбрызгивают через узкие отверстия в ограниченное пространство для превращения в снегообразные хлопья, состоящие из замороженной воды и конц. Щ. Лед механически отделяют от конц. Щ, превращают в холодную воду, которой охлаждают пары, выделяющиеся при начальном выпаривании Щ в вакууме. Пример: в выложенный резиной аппарат А непрерывно подают горячий Щ с т-рой $\sim 105°$. Верхняя часть А соединена с конденсатором (К), присоединенным к вакууму и охлаждаемым ледяной водой. Частично конц. Щ с т-рой $<20°$ подают центробежным насосом в гидравлич. насос высокого давления (>140 *ати*), накачивающий Щ через холодильник (X) (охлаждаемый жидким NH_3) в форсунку, распыляющую Щ в камеру, к верхней части которой присоединен эксгаустер (Э), а дно конструировано в виде ряда воронок, из которых каждая заканчивается парой вращающихся вальцев. Пар, образующийся в верхней части камеры, отводится Э в теплообменник (Т), накапливающийся конденсат удаляют. Через Т протягивают свежий воздух, охлаждают его в X и направляют в камеру. Снегообразные хлопья попадают в воронки, на дне которых их захватывают вальцы, которые спрессовывают их в кусочки чистого льда, выжимая конц. Щ. Пройдя вальцы, лед и жидкость попадают на бесконечное перфорированное полотно, помещенное в баке, на дно которого стекает конц. Щ, а частицы льда, после обрызгивания водой для удаления частиц Щ, попадают с конвейера в корыто, где через лед протекает вода, охлаждаемая до т-ры $\sim 0°$ и накачиваемая центробежным насосом в К. Таким образом, концентрирование Щ происходит не только за счет вакуум-охлаждения, но и за счет возгонки в камере. Приложена схема.

Ю. Вендельштейн

52394 П. **Способ выделения смолообразного лигнина из его щелочных растворов** (Verfahren zur Gewinnung von harzförmigen Ligninen aus alkalischen Ligninlösungen) [Institut International Financier]. Швейц. пат. 311217, 31.01.56 (нем.)

Для выделения смолообразного лигнина (Л) из его щел. р-ров рекомендуется прибавление к р-рам Л, перед его осаждением к-тами в-в фенольного характера (I), индивидуальных или в виде смесей, получаемых экстракцией щелочами содержащих I погонов и осаждением из них к-тами. I образуют с Л р-ры. Осаждение Л проводят насыщением его конц. р-ров CO_2 или предпочтительно SO_2 до нейтр. точки при повышенной т-ре. Выпадающий в расплавленном состоянии Л обрабатывают сильной минер. к-той; остающийся р-р предпочтительно сгущают и обрабатывают SO_2 при 15—20° под давлением по крайней мере к концу осаждения Л. В качестве I применяют фенол, резолы, ксиленолы, алкилфенолы, их смеси, метоксифенолы, фенолальдегиды, 2- и 3- атомные фенолы, технич. смеси фенолов, напр. креозот, фракции каменноугольной смолы (КС) или сырые I, осажденные к-той из щел. экстрактов фракций КС и др., содержащих I смол. Осаждение Л в 1-й стадии (до нейтр. точки) проводят при 70—80°, для дальнейшего осаждения Л при т-ре $<20°$ пропускают SO_2 до pH 3, осаждение осуществляют пропусканием через р-р SO_2 или распылением р-ра в башне в противотоке к SO_2. Р-ры $NaHCO_3$ после осаждения Л выпаривают, остаток сжигают и превращают золу в NaOH. После выделения Л р-ры $NaHSO_3$ можно применять при варке целлюлозы или превращать в $CaSO_3$ (для варки древесины) и NaOH (для десульфирования отработанных сульфитных щелоков). Получаемый Л, не способный отверждаться при повышенной т-ре, смешивают во влажном состоянии с растворяющими Л в-вами: одно- и многоатомными спиртами, простыми и сложными эфирами, кетонами (особенно с глицерином, гликолем, пентаэритритом или их эфирами) или с естественными или искусств. смолами, напр. канифолью, копалом, шеллаком, кумароновой, фенoформальдегидной, анилиновой или мочевинной смолой. При добавлении к таким смесям щелочно реагирующих в-в (напр., CaO, NaOH, MgO) и отверждающих в-в (напр., HCOH или фурфурола) получают способные отверждаться при повышенной т-ре связующие в-ва, применяемые при изготовлении прессованных изделий, фанеры, волокнистых и упругих плит и т. п. Примеры. 1. Смесь 150 *г* неочищ. крезола и 1810 *г* щел. р-ра Л, полученного из освобожденного от извести отработанного сульфитного щелока, содержащего 310 *г* десульфированного Л, обрабатывают при 70° SO_2. Без дополнительного подогревания к моменту нейтр-ции р-ра т-ра падает до 60°. После отделения расплавленного Л р-р охлаждают до 15° и обрабатывают SO_2 до pH 3—3,5. Обе фракции Л смешивают, при перемешивании прибавляют воду и разб. H_2SO_4 до pH 4 и получают бурый смолообразный Л, однородно плавящийся при 50°. 2. К 1000 *г* низкотемпературной КС прибавляют р-р 200 *г* NaOH в 600 *мл* воды, отгоняют летучие части с паром, щел. экстракт прибавляют к щел. р-ру Л, содержащему в 4 *л* 1 *кг* осаждаемого Л, и обрабатывают, как в 1-ом случае. 3. С помощью 2 *л* щел. р-ра, содержащего 860 *г* Л, из 500 *г* средней фракции КС экстрагируют фенольные в-ва, экстракт отделяют от нерастворенных частей и осаждают Л в-в обработкой SO_2 до pH 3. Выделяющийся смолообразный Л подкисляют разб. H_2SO_4 и промывают. Ю. Вендельштейн

52395 П. **Способ регенерации отработанных щелоков при производстве сульфатцеллюлозы.** Трубек, Бергстром (Method of treating residual liquors obtained in the manufacture of pulp by the sulphate cellulose process. Trobeck Karl Gustav, Bergstrom Hilding Olof Vidar). Пат. США 2772240, 27.11.56

Раствор плава — зеленый щелок (ЗЩ) — окисляют газами, получающимися при сжигании черного щелока в процессе регенерации. Вследствие окисления Na_2S сульфидность ЗЩ понижается от 30—40 до 20—25%, что уменьшает коррозию оборудования и улучшает качество целлюлозы. Метод обработки состоит в полном окислении части ЗЩ (до нулевой сульфидности) и последующем смешении его с необработанным ЗЩ до получения требуемой сульфидности (20—25%).

А. Сафьян

52396 П. **Способ регенерации сульфатной золы из дымовых газов при сжигании черных щелоков.**

Краудер (Process for recovering sulfate ash from the furnace gases resulting from burning of black liquor. Crowder Alexander N.) [Research Corp.] Пат. США 2749212, 5.06.56

Для регенерации сульфатной золы (СЗ) дымовые газы после сжигания черных щелоков (ЧЩ) пропускают через вытянутую в продольном направлении зону электроосадителя (ЗЭ), которую газы проходят горизонтально; параллельно и в том же направлении через смежную зону, лежащую ниже ЗЭ, пропускают ток слабого ЧЩ, в который с параллельных пластин, расположенных под прямым углом к току ЧЩ, падает сухая зола. СЗ растворяется в ЧЩ. В зоне растворения поддерживают более высокую конц-ию жидкости сравнительно с конц-ией входящего ЧЩ для предотвращения образования тумана. Приложены схемы процесса и ЗЭ. Из сборника слабый ЧЩ, содержащий ~15% твердых в-в (из них ~ 60% органич. и ~40% неорганич. в-в), направляют в многоступенчатый выпарной аппарат обычного типа, из которого сгущенный ЧЩ полностью или частично передают в дисковый выпарной аппарат, где ЧЩ упаривают до конц-ии ~58% и распыляют в камере сожжения обычного типа. Образующийся в камере Na_2S и Na_2CO_3 с примесью Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ и NaOH растворяют в воде, получая зеленый щелок, а отходящие газы пропускают через теплообменник (напр., дискового выпарного аппарата). Отходящие из теплообменника газы, содержащие влагу и суспензию СЗ, продувают с помощью вентилятора через ЗЭ и дымовую трубу в атмосферу. В дне ЗЭ монтирован плоский сосуд прямоугольного сечения, выстланный черепицей, через который непрерывно протекает слабый ЧЩ при медленном перемешивании горизонтальной мешалкой с перфорированными лопастями, пропускающими через отверстия жидкость и не допускающими образования волн при медленном перемешивании. Несмотря на перемешивание в аппарате устанавливается определенное направление тока ЧЩ. Газы из теплообменника проходят через множество монтированных в ЗЭ пластинчатых электродов (ПЭ) с подвешенными между ними тонкими проволоками и прикрепленными к ним снизу грузами; проволоки играют роль дополнительных электродов. Проходящие между ПЭ газы освобождаются от большей части суспендированной СЗ (состоящей главным образом из сульфата и соды). С помощью пневматич. вибратора или вибратора-мотора осевшую на ПЭ золу стряхивают в текущий ЧЩ. Вследствие совпадения направлений тока газов и ЧЩ в поступающий свежий ЧЩ попадает наибольшее кол-во СЗ, растворяется в ЧЩ, быстро повышая его конц-ию, что предупреждает образование тумана, который может подниматься в нижнюю часть ПЭ и вызывать токи короткого замыкания. Конц-ия поступающего ЧЩ ~ 15%, конц-ия выходящего — 55—65%. Конц. ЧЩ из ЗЭ присоединяют к конц. щелоку, направляемому на выпаривание и сжигание. Ю. Вендельштейн

52397 П. Трубчатая центрифуга для отделения загрязнений от суспензий древесной массы, целлюлозы или бумажной массы и т. п. Брейнингер (Rohrschleuder zum Ausscheiden von Verunreinigungen aus Aufschwemmungen, insbesondere von Holzschliff — Zellstoff- oder Papierstoffasern u. dgl. Breuninger Wolfgang) [J. M. Voith G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958353, 14.02.57

В трубчатой центрифуге по вихревой трубе (ВТ) с вертикальной осью подводимая сверху суспензия спускается в виде вихревого потока и вновь направляется вверх в направлении, обратном направлению вихревого потока в зоне внешней части вихря, и отводится через погруженную трубу, в то время как загрязнения поступают в камеру осаждения (КО), откуда их отводят в грязеотделитель. КО соединяется с верхней частью грязеотделителя двумя трубопроводами; с помощью инжектора, смонтированного в одном из трубопроводов, возбуждается ток жидкости в обоих трубопроводах, отстоящих один от другого на возможно больших расстояниях. Оба трубопровода выключаются общей задвижкой. ВТ и КО соединяются воронкообразно расширяющейся от ВТ кольцевой щелью. Приложены 2 схемы. Ю. Вендельштейн

52398 П. Способ непрерывного измерения концентрации целлюлозы по изменению температуры суспензии. Нисиката Сумиаки. Японск. пат. 5553, 9.08.55

В поток суспензии целлюлозы (Ц) помещают источник нагревания (ИН) и на некотором расстоянии от него термометр (Т), фиксирующий повышение т-ры. ИН по его длине окружен кожухом, через который протекает суспензия Ц. В зависимости от конц-ии Ц изменяется величина повышения т-ры в суспензии, фиксируемая Т. Подобное устройство используется в напускном ящике. Пример: Суспензия отбеленной сульфитной Ц (градус помола 35° ШР) имеет т-ру воды 25°. При источнике тока 2 *кв* при 0,1-ной конц-ии суспензии т-ра 30°, при 0,2% —31,8°, при 0,3% —34,5°, при 0,4% —39,5° и т. д. Приложена схема устройства. А. Фрадкин

52399 П. Способ проклейки бумаги. О'Флинн, Симор (Process for sizing paper. O'Flynn Denis J., Seymour William H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2764483, 25.09.56

При произ-ве проклеенной бумаги целлюлозную массу (ЦМ) в стадии размола обрабатывают дисперсией субмикроскопич. частиц (>0,5 μ) соли карбоновой к-ты внутреннего полимера этилена-СО-полиамина (ЭПК), немодифицированной HCOH, источником COOH которой являются CH_3COOH, оксиуксусная, пропионовая, дигликолевая или молочная к-та или их смеси (в частности, смеси оксиуксусной и дигликолевой к-ты). После прибавления указанной дисперсии к ЦМ устанавливают pH 5,5—8,5 (в частности, 7—8,5), мол. отношение C_2H_4 : CO от 3 : 1 до 15 : 1, содержание N 1—6% (предпочтительно 1,5—3%). Кол-во прибавляемой дисперсии рассчитывают на содержание в проклеенной высушенной бумаге 0,1—0,5% ЭПК. Указанные полиамины получают гидрированием внутренних полимеров C_2H_4—CO в присутствии NH_3. Для патентуемой цели в конечном полимере число аминогрупп должно быть несколько ниже числа CO-групп, первоначально присутствующих в полимере. В качестве ЦМ можно применять небеленую крафт-, беленую сульфитную целлюлозу, древесную массу и другой целлюлозный материал. Примеры: (а). 20 *г* полиамина (отношение C_2H_4 : CO-11, содержание N 2,38%) медленно прибавляют к 2 *г* оксиуксусной к-ты, смесь растворяют в 178 *г* воды, размешивают при 70° и кипятят 5 мин. По охлаждении до 20° прибавляют р-р 20 *г* дигликолевой к-ты в 100 *мл* воды и кипятят 20 мин., получая устойчивую в течение 2 месяцев дисперсию, неразличимую под микроскопом. Для проклейки дисперсию разбавляют водой до коц-ии 0,5%, прибавляют к 2,5%-ной суспензии ЦМ и размешивают 10 мин. при pH смеси 7,5. Сформованный лист отжимают между войлоком до конц-ии 32,5%, сушат 2 мин. в сушильном барабане с т-рой поверхности 105° и получают проклеенную бумагу высокого качества. (б). Аналогично получен ряд образцов бумаги с применением 0,3—3% ЭПК при pH в ролле 6,8—7,5. Испытание полученных образцов по стандарту Таppi показывает, что проклеиванием бумаги по патентуемому способу достигается одинаковый эффект с проклеиванием 10-кратным кол-вом камеди. Наряду с ЭПК можно применять для проклейки парафины и

диспергирующие в-ва, хотя их применение и не вызывается необходимостью, за исключением отдельных случаев. Ю. Вендельштейн

52400 П. Способ проклейки бумаги. Падбери, Даниэл, Мур (Sized paper. Padbury John J., Daniel John H., Jr, Moore Sewell T.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2772967, 4.12.56

Бумагу из целлюлозных волокон проклеивают 1—4% (оптимально 2—3,5% по весу волокна) продукта, образующегося при нагревании 1 моля амина, напр. диалканоламина, триалканоламина или смесей их с 1,3—1,8 моля насыщ. монокарбоновых к-т, с числом углеродных атомов 16—20. Мол. отношение к-т к гидроксильным группам алканоламинов должно равняться 0,33—1,0. Т-ра этерификации $\sim 225°$ (оптимально 175—200°), время нагревания определяется необходимостью провести р-цию между к-той и амином хотя бы на 50% (лучше на 75—90%). В качестве амина могут быть взяты диэтаноламин, а в качестве жирной к-ты стеариновая к-та или триэтаноламин и стеариновая к-та или триизопропаноламин и стеариновая к-та. При проклейке бумаги продукт добавляют в кол-ве $\geqslant 1,5\%$ и $\leqslant 4\%$. Продукт взаимодействия алканоламинов и жирной к-ты при употреблении расплавляют и при быстром размешивании медленно добавляют в горячую воду, сюда же добавляют минер. или органич., растворимую в воде, не являющуюся окислителем к-ту, лучше всего CH_3COOH или HCl. Прибавляют 1,25—1,5 моля уксусной к-ты на атом азота в этаноламине. Эмульсию добавляют к целлюлозе при pH, которое имеет масса (4,5—6), но желательно, чтобы pH массы было ~ 9. Для дальнейшего улучшения эффекта к массе добавляют квасцы — 50—150% по весу добавленного продукта конденсации диалканоламинов и жирных к-т. А. Закощиков

52401 П. Композиция для покрытия бумаги. Смарт (Paper coating composition. Smart William F.) [National Starch Products Inc.] Пат. США 2772981, 4.12.56

Для улучшения внешнего вида и механич. печатных свойств бумаг (Б) вводят в состав покрытия гемицеллюлозы (ГЦ), получаемые из различных растительных материалов извлечением щел. р-рами. Предпочтительно применять ГЦ вместе с другими связующими (крахмал, декстрины и т. д.), а также совместно с казеином в щел. среде ($\sim 0,4\%$ и выше от веса связующего). Пример. Приготовление суспензии пигментов: 3000 ч. каолина диспергируют в 942 ч. воды с добавлением 3,6 ч. гексаметафосфата. Отдельно готовят р-р связующего: 450 ч. кукурузного декстрина нагревают с 840 ч. воды 15 мин. при 87° и добавляют воды до общего веса — 1430 ч. Суспензию и р-р связующего смешивают и прибавляют 150 ч. 10%-ного р-ра мыла в воде. Смесь размешивают в течение 1/2 часа. Мыло добавляют для улучшения тиксотропных свойств суспензии. К 1600 ч. суспензии добавляется 80 ч. р-ра 6,5 ч. ГЦ в 73,5 ч. воды. К готовому р-ру добавляют воды до содержания сухих в-в 60%. А. Закощиков

52402 П. Бумага, покрытая смесью натурального каучука с гидрированным растительным маслом, полученной без нагревания. Эглер (Paper coated with cold-milled mixture of crepe rubber and hydrogenated fatty oil. Egler Margery M.) [Phillips Coating Corp.]. Пат. США 2737540, 6.03.53

Патентуется композиция (К) покрытия, сообщающая бумаге непроницаемость, большую прочность и стойкость к загрязнению. Отсутствие запаха позволяет использовать покрытую К бумагу для упаковки пищевых продуктов. К состоит из 30—50% натурального каучука и 50—70% полностью гидрированного растительного масла, напр. хлопкового, соевого и др. Смесь готовят на холоду и наносят на бумагу при нагревании. Можно применять К для фольги и пленок. Пример. В обыкновенной мельнице для каучука размалывают 18 *кг* сырого цейлонского каучука. Затем медленно без нагревания прибавляют 27 *кг* полностью гидрогенизированного хлопкового масла, продолжая размол до получения гомог. массы. При хранении в течение нескольких дней в массе выделяется некоторое кол-во осадка, что полностью устраняется дополнительной обработкой в мельнице непосредственно перед употреблением. Полученную композицию наносят на бумагу горячим вальцеванием; пористую бумагу пропускают сначала под горячим роллом для нагревания, затем между роллами, наносящими на Б покрытие из указанной К, предварительно подогретой до 150°. Т-ра роллов поддерживается на 2—3° выше. Для последующего быстрого охлаждения бумагу передают непокрытой стороной на охлаждающий ролл и далее покрытая бумага поступает на окончательную отделку. К. Беляева

52403 П. Бумаги, содержащие полиамидные смолы, и процесс их производства. Ренфру, Челсон (Paper containing polyamide resins and process of producing same. Renfrew Malcolm M., Kjelson Niles A.) [General Mills, Inc.] Пат. США 2767089, 16.10.56

При изготовлении целлюлозной бумаги применяют полиамидные смолы (ПС), в состав которых входят полимерные жирные к-ты (ЖК) и алифатич. полиамины (ПА), в которых аминогруппы разделены по крайней мере 3 атомами. ПС имеют мол. в. 1000—10000 и аминное число (АЧ) 10—100 ($\geqslant 5$). ПС вносят в кол-ве 3—6% от веса волокна в бумаге, сформованную Б выдерживают при 110—137° (3—20 мин.) для полимеризации ПС. ПС придают Б прочность в сухом и влажном состоянии и водостойкость. Будучи катионоактивными ПС хорошо удерживаются на волокне без дополнительного закрепления. Полимерные ЖК получают полимеризацией высыхающих и полувысыхающих растительных масел (соевое, льняное, тунговое, хлопковое, талловое, подсолнечное и др.) в виде смеси димерных и высших полимерных ЖК, из которой мономеры отделяют дистилляцией. В качестве ПА при получении ПС применяют диэтилен-триамин, триэтилен-тетрамин, тетраэтиленпентамин, 1,4-диаминобутан, гексаметилендиамин и др. При приготовлении суспензии (С) полиамид плавят и вносят при размешивании в воду, содержащую одну из к-т: муравьиную, уксусную, пропионовую, монохлоруксусную, соляную, фосфорную, борную или др. в кол-ве, меньшем необходимого для нейтр-ции свободных аминогрупп ПС. Конц-ия ПА в С предпочтительна ~ 35—60%. Величина частиц С $\sim 1\ \mu$. В С можно вводить парафин, воск, канифоль, эфиры канифоли, фенолформальдегидные и полиакриловые смолы, полимеры винила и др. Напр., ПА был получен из полимерной ЖК, имеющей состав (в %): мономера 10,0; димера 69,5; тримера 20,5; кислотное число (КЧ) 186,5; число омыления 291,4. 18,1 *кг* указанного полимера, 1,09 *кг* ЖК хлопкового масла и 3,4 *кг* 95,6%-ного водн. р-ра диэтилентриамина медленно нагревают до 200° в атмосфере инертного газа при размешивании, затем энергично размешивают в течение 3 час., последний час с применением вакуума. По окончании р-ции охлажд. продукт имеет свойства: т. пл. 46,0—46,5°; цветность (по Гарднеру) 10—11; вязкость при 25° в 35%-ном р-ре, в смеси бутанол-толуол (1 : 1) (по Гарднеру — Хольдту) «*B-C*»; КЧ 5,2; АЧ 86. К 14,6 *кг* ПС, нагретой до 160°, добавляют 14,6 *кг* горячей воды с 0,12 *кг* уксусной к-ты. При размешивании (1 час) образуется однородная С, имеющая сухих в-в 52,1%, КЧ 6,0—6,1, АЧ 43,2—43,8, pH 7,6. 3% С добавляют к

беленой сульфитной целлюлозе в ролл при размоле без добавки канифольного клея и квасцов. Сформованную Б после обычной сушки нагревают при 115—137° 10—20 мин. Прочность в мокром состоянии бумаги с добавкой ПС увеличивается больше чем в 6 раз, а прочность в сухом состоянии — в 1,4 раза по сравнению с контрольной. А. Закощиков

52404 П. Способ получения водоупорных полиэфирных покрытий на бумаге. Шпрок, Гумлих (Verfahren zur Herstellung wasserfester Polyesterharzüberzüge auf Papier. Sprock Gottfried, Gumlich Walter) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1009011, 7.11.57

Для получения водоупорных покрытий на бумагу наносят слой смесей ненасыщ. полиэфирных смол, содержащих обычные катализаторы и небольшие кол-ва парафина (П), и отверждают кратковременным нагреванием (1—10 сек.) до т-ры > 200° (но не выше 250°), достаточным для отверждения смолы, но недостаточным для проникновения П на поверхность слоя, чем достигается высокая водоупорность бумаги: покрытый патентуемым способом пергамент в 5 раз, а покрытый обычным способом в 2 раза менее проницаем для паров воды, чем непокрытый. Применяемые ненасыщ. полиэфиры получают из смеси дикарбоновых к-т (напр., малеиновой, фумаровой, фталевой, адипиновой и др.) и двухатомных спиртов (напр., этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля-1,2, бутандиола-1,3, гександиола и др.) и модифицируют добавлением небольших кол-в одноосновных к-т или спиртов (напр., бензойной, коричной к-ты или октилового, аллилового или металлилового спирта). К смоле добавляют 0,1—4% (предпочтительно 1,5—2,5%) твердого П с т. пл. > 80° или природного воска и 1—10% катализатора (напр., перекиси бензоила (I), перекиси метилэтилкетона или ди-*трет*-бутила) в р-рителе или разбавителе, напр. диметилфталате (II). К смоле можно добавлять также красители и мягчители. **Пример.** 100 вес. ч. ненасыщ. полиэфирной смолы (состоящей из 70 вес. ч. ненасыщ. полиэфира, полученного из 26,6 мол.% малеинового ангидрида, 73,4 мол.% фталевого ангидрида, 44,3 мол.% гликоля, 55,7 мол.% дигликоля и 30 вес. ч. стирола) смешивают с 2 вес. ч. приведенного в жидкое состояние П с т. пл. 90° и 10 вес. ч. пасты, состоящей из 50% I и 50% II. Слегка мутную смесь наносят тонким слоем (~5 μ) на пергамент и нагревают 5 сек. при 230°, получая водоупорную бумагу, применяемую предпочтительно для упаковки. Ю. Вендельштейн

52405 П. Способ производства из волокон конопли матрицевой папиросной бумаги для печатания на стеклографе. Пшибыльский (Spsób wyrobu bibułki matrycowej do powielaczy z włókien konopnych. Przybylski Stanisław). Польск. пат. 38220, 30.08.55

Конопляную сечку (длина волокон ~3 *мм*) варят 9 час. в 2%-ном р-ре Na_2CO_3 (р-р меняют 3 раза), подвергают мокрому размолу, промывают 2 часа (при 20°) и направляют на бумагоделательную машину. Я. Штейнберг

52406 П. Эмульсия для проклейки волокон и ее применение. Олсон (Fiber-size emulsion and use thereof. Olson Robert C.) [Wood Conversion Co.]. Пат. США 2754206, 10.07.56

Устойчивая типа масла в воде водн. дисперсия, обладающая сродством к волокнам целлюлозы, состоит из воды, диспергированной фазы проклеивающего материала — парафина и канифоли — составляющей до 66% (предпочтительно ~ 24%) от веса эмульсии, электролита, осаждающего диспергированные в-ва на обрабатываемый материал, напр. $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, алюмината Na, $FeCl_3$ или $Fe_2(SO_4)_3$, и в качестве стабилизатора дисперсии — бентонита (в состав которого входит активный монтморилонит и 5—10% примесей, состоящих из одного или нескольких минералов — полевого шпата, гипса, карбоната Ca, кварца, слюды, биотита, апатита, циркона, пирита и др.) с размерами частиц (по мокрому ситовому анализу) 96,2 вес.% <44 μ и не свыше 0,3 вес.% частиц > 150 μ. Патентуется способ получения эмульсии нагреванием смеси указанных в-в, превращением ее охлаждением в устойчивую дисперсию, имеющую сродство к волокнам и к частицам примесей в бентоните, вследствие чего проклеивающий материал осаждается на поверхности последних. Дисперсией обрабатывают волокнистый материал, свойлачивают проклеенное волокно в мокрый войлок при равномерном распределении в толще войлока покрытых проклеивающим материалом частиц, грунтуют мокрый войлок грунтом, содержащим пигмент и связующие в-ва и способным проникать в проклеиваемое в-во в сухом состоянии при плавлении, и сушат при т-ре плавления проклеивающего в-ва, получая изделия, свободные от видимых поверхностных дефектов (пятен). Пример дисперсии: 3190 ч. неочищ. парафина, 200 ч. канифоли, 150 ч. бентонита, 900 ч. $Al_2(SO_4)_3$ и 14000 ч. воды. Бентонит, смешанный с водой при 77°, вливают в расплавленную смесь (при 143°) канифоли и парафина, пропускают через колл. мельницу, к получаемой эмульсии прибавляют $Al_2(SO_4)_3$; устойчивость — до 48 час. при 60°; по охлаждении эмульсия превращается в дисперсию, которую прибавляют (в кол-ве 0,5—3,0 ч. твердого в-ва на 100 ч. волокна) к волокну, причем дисперсная фаза самопроизвольно осаждается на волокне. Получаемые штукатурные плиты лишены упомянутых дефектов. Способ применим также к изделиям для внутренней отделки. Кол-ва канифоли и парафина можно варьировать в пределах от 100% одной до 100% другого. Ю. Вендельштейн

52407 П. Способ изготовления высокопористого материала из целлюлозы. Хенрикссон (Sätt att framställa högporöst material av cellulosa. Henricsson T. G.) [AB Tikamin]. Шведск. пат. 153429, 14.02.56

Коллоидный р-р целлюлозы (Ц), напр. вискозной, обладающий достаточной вязкостью, смешивают с сухим гранулированным кристаллич. водорастворимым в-вом (I) и, по желанию, с армирующим волокном. Из полученной массы формуют прессованием на вальцах пластины, которые подвергают нагреванию в ИК-лучах для коагуляции Ц. После удаления I растворением в воде I получают пластины, отличающиеся высокой пористостью. Приложена схема установки. М. Нагорский

52408 П. Способ и устройство для изготовления плит или формованных изделий из древесных масс. Бараньи (Verfahren zur Herstellung von Platten oder Formkörpern aus formbaren Kunstholzmassen, so wie Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens. Baranyi Josef). Пат. ФРГ 966041, 4.07.57

Плиты из древесной массы изготовляют предгидролизом измельченных древесных отходов (ДО) неорганич. к-тами, перемешиванием в однородную смесь с минер. наполнителем (по меньшей мере с мелом и гипсом), водн. суспензией казеина, щелочами, щел. землями и (или) щелочно-реагирующими солями (напр., щел. силикатами), консервирующими в-вами (инсектицидами, фунгицидами), препятствующими воспламенению средствами, загустителями, парафинами или воскоподобными в-вами и красителями, формованием полученной тестообразной массы (ТМ) без повышения т-ры и применения давления, подсушиванием изделий и окончательным высушиванием при повышенной т-ре, предпочтительно при 70—90°, в

атмосфере с возможно более высокой влажностью. Наряду с казеиновым клеем применяют клей или связующее в-во на основе полимеризующихся синтетич. в-в, предпочтительно в виде их компонентов, с частичной или полной заменой казеина связующим в-вом. Устройство состоит из сборника (в который загружают ТМ) и вмонтированного в его крышке шпинделя с винтовой нарезкой, перемещающего в вертикальном направлении плиту (с отверстиями для выхода воздуха), выдавливающую ТМ между двумя горизонтально расположенными, вращающимися в противоположных направлениях вальцами и направляющую ТМ на подложку бесконечного полотна транспортера. Один из вальцев снабжен неподвижным скребком, другой — подвижным, управляемым штангой с передвижным грузом. Патентуемым способом можно изготовлять из ДО изделия, превосходящие по качеству изготовляемые известными способами при значительной экономии затрат на оборудование. Пример. Смесь 100 объемн. ч. измельченных ДО и 2 объемн. ч. 1%-ной HCl оставляют на 24 часа для предгидролиза, затем помещают в барабан-смеситель и прибавляют 4 об. ч. минер. в-в, напр. мела и гипса, или каолина, тяжелого шпата и асбеста. Полученную массу вносят в приготовленный р-р клея из 8 объемн. ч. казеина, 42 объемн. ч. воды, 2 объемн. ч. KOH, с добавлением нейтрализующих в-в, напр. $MgCO_3$ или $CaCO_3$, а также загустителей, консервирующих в-в, инсектицидов, фунгицидов, минер. и органич. красителей. Для сообщения гидрофобных свойств и улучшения поверхности прибавляют немного парафина. Формованные изделия сушат при ~90° в циркулирующем влажном воздухе. Ю. Вендельштейн

52409 П. Новые изделия из древесины. Гейс (Nouvel élément ligneux. Geisz Pierre-Paul-Félix). Франц. пат. 1121490, 17.08.56

Изделия из древесины типа досок, плит, формованных предметов, применяемых в строительстве, столярном деле и т. д., отличающиеся хорошей сопротивляемостью деформации, получают прессованием древесных опилок со связующими (клеями, цементом и др.) с добавлением волокнистых в-в растительного (измельченная рисовая соломка, расщепленная древесина бамбука) или минер. происхождения, а также синтетич. волокнистых продуктов. Н. Рудакова

52410 П. Метод работы с бумажной массой высокой концентрации. Форрест (Method for handling high consistency paper pulp. Forrest Frank R.) [Allis-Chalmers Manufacturing Co.]. Пат. США 2748666, 5.06.56

Предложен способ и устройство для перемешивания, хранения и подачи бумажной массы (М) высокой конц-ии (5—8% и выше) в бумажном произ-ве. Устройство состоит из сборника-вибратора (СВ), расположенного между разгрузочным отверстием, через которое поступает М в СВ, и всасывающим насосом. В СВ установлена горизонтальная мешалка, обеспечивающая интенсивное перемешивание и вибрацию М, предохраняющие М от осаждения. При этом осуществляют рециркуляцию некоторого избытка М через основной объем М в СВ. Увлекаемый потоком движущейся М воздух выделяется через свободную поверхность М в СВ. Приложены схематич. чертежи. С. Иванов

52411 П. Сепаратор-насос для бумажной массы. Хорнбостел (Separator-pumping operation for paper stock. Hornbostel Lloyd) [Beloit Iron Works]. Пат. США 2748668, 5.06.56

Предложен аппарат, одновременно выполняющий функции насоса и центробежного очистителя для подачи и очистки бумажной массы от тяжелых загрязнений перед бумажной машиной. Приложены 7 схематич. чертежей и описание аппарата. С. Иванов

52412 П. Способ и аппарат для непрерывного введения жидкости в листовой материал. Делла-Мора (Procédé d'injection continu d'un liquide dans une matière en feuilles, et appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé. Della-Mora Lucio) [Faesite S. P. A.]. Франц. пат. 1117019, 15.05.56

В листовой материал (М) (бумагу, картон, плиты из древесных волокон и т. п.) вводят жидкость непрерывным пропусканием указанного М между двумя поверхностями, из которых по крайней мере одна снабжена эластически деформирующимися полостями (ЭДП), тесно и не пропуская жидкости соприкасающимися с М. Размеры ЭДП позволяют жидкости удерживаться в них за счет поверхностного натяжения. Аппаратура состоит из двух цилиндров, вращающихся один над другим, из которых нижний покрыт эластичным материалом с ЭДП, питаемыми жидкостью при вращении цилиндра из резервуара; приспособления для проведения М через цилиндры; приспособления для создания регулируемого давления между цилиндрами и дополнительная пара обогреваемых цилиндров для предотвращения стекания жидкости с поверхности смоченного М. Приложена схема аппаратуры и ЭДП в плане и продольном разрезе. Кол-во вводимой в М жидкости регулируют давлением на верхний цилиндр. Ю. Вендельштейн

См. также: Вязкость, электрокинетические св-ва целлюлозы и целл. материалов 52513, 52536. Тонкая структура целлюлозы 52524, 52564. Эфиры целлюлозы 52540. Изделия из целлюлозы 52054, 52242, 52487. Вискозные целлюлозы 52263. Ионообменные смолы на основе целлюлозы 18889Бх. Клеи для древесины 52078, 52079. Самопишущ. прибор для контроля H_2S при произ-ве целлюлозы 50136. Примен. нержавеющей стали в целлюлозно-бумажной пром-сти 50705. Фунгициды, примен. в целл.-бум. пром-сти 51373.

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

52413. Физические свойства волокон и пряжи из частично ацетилированного хлопка. Орр, Уэйсс, Берджис, Грант (Physical properties of fibers and yarns of partially acetylated cottons. Orr Rollin S., Weiss Louis C., Burgis Albert W., Grant James N.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 12, 966—975 (англ.)

Образцы трех сортов хлопка были ацетилированы как в волокне, так и пряже до 9—26%-ного содержания ацетильных групп. При этом обнаружено, что величины разрывной прочности и удлинения одиночных волокон, пучков волокон и пряжи понижаются при степени ацетилирования до 17% и имеют тенденцию к нарастанию при содержании ацетильных групп >20%. Эластич. свойства ацетилированной пряжи в мокром состоянии несколько ниже, а в сухом состоянии выше, чем у необработанной пряжи. При степени ацетилирования < 15% отношение плотности к содержанию ацетильных групп совпадает с расчетной величиной, основанной на принятии преимущественного протекания р-ции в аморфной части волокна (для начальной стадии процесса). Устойчивость волокна к тепловому разрушению непрерывно нарастает с повышением степени ацетилирования (до 25%). На степень термоустойчивости волокна оказывает также влияние уровень pH воды, применяемой для промыв-

ки. Максим. сохранение прочности наблюдается при воде с pH 10—11. О. Голосенко

52414. **Обработка хлопчатобумажной ткани акрилонитрилом. Хастинг** (En ny fiber blir skapt ved behandling av bomull med akrylnitril. Hasting Arvid), Norsk tekstiltidende, 1955, **36**, № 8, 462—464, 466, 470, 471 (нор.)

52415. **О размерах межмицеллярных пространств и капилляров в волокнах джута по данным рентгенографического анализа. Чаудхури** (On the size of the intermicellar spaces and capillaries in jute fibers as revealed by X-ray analysis. Chowdhury S. K.), Text. Res. J., 1957, 27, № 12, 935—939 (англ.)

Проведены рентгенографич. определения размеров коллоидных частиц Ag и Au, откладывающихся в волокнах джута при длительной пропитке материала 2—6%-ными р-рами азотнокислого Ag и хлорного Au при 30—35° и последующем восстановлении поглощенных р-ров гидразингидратом. Полученные результаты позволили судить о максим. размерах межмицеллярных пор и капилляров волокна, расширенных под влиянием набухания и сорбции. Величина частиц Ag и Au в порах сурового джутового волокна найдена порядка 100 А (межмицеллярные области волокна оказались слишком узкими для проникновения в них таких частиц). При кратковременной обработке джута более слабыми р-рами солей частицы не имели возможности проникнуть даже и в такие поры и заполнили только значительно более широкие капилляры диам. ~ 200 А. Возможная причина такого явления усматривается в замедленном набухании джута и частичной заполненности его капилляров нецеллюлозными примесями волокна (лигнином). О. Голосенко

52416. **Деструкция фиброина шелка под действием света. IV. Об изменениях политирозина под влиянием света. Окамото, Ямая** (Okamoto Susumu, Yamaya Tsuneo), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 10, 683—686 (японск.; рез. англ.)

Обычно полагают, что пожелтение шелка под воздействием света основано на фотохим. изменениях тирозиновых групп фиброина. Автор приготовил тирозиновый полимер, нанес его на белую ткань из вискозного шелка и облучил лампой федометра. При этом обнаружилось явное пожелтение ткани, но цветные р-ции материала (ксантопротеиновая, с реактивами Нейбауер-Роде, Несслера и др.) оказались весьма отличными от характерных для фиброина. При добавке к политирозину небольших кол-в триптофана как степень пожелтения, так и другие р-ции стали вполне идентичными с таковыми шелкового волокна. Отсюда сделан вывод, что пожелтение протеиновых волокон вызывается изменениями в триптофане, а не в тирозине. Установлено, что при действии света тирозиновые остатки полимера полностью разрушаются. В продуктах распада обнаружены неизвестные в-ва, дающие окраску с диазо-реагентом Паули. Ни одного из ожидаемых производных индола, амино- или иминокислот идентифицировано не было. Часть III см. РЖХим, 1958, 3332. К. Маркузе

52417. **Изучение обработки шелковых волокон диазометаном (I). О синтезе диазометана и выборе для него растворителя. Кувамура, Накамура, Нэгиси** (Kuwamura Tsunehiko, Nakamura Yoshio, Negishi Michiharu), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan., 1957, **13**, № 8, 547—552 (японск.; рез. англ.)

Для разрешения практич. вопроса применения диазометана (I) для метилирования натурального шелка с целью повышения его светоустойчивости были исследованы способы синтеза I и подобраны подходящие для него р-рители. По простоте приготовления I, выходу продукта и устойчивости промежуточного нитрозометильного соединения наилучшим найден способ синтеза, предложенный Бером и Баккером (РЖХим, 1955, 42923) с тем изменением, что вместо эфира в качестве р-рителя I применяют ацетон. В обезвоженном ацетоне I значительно более стабилен, чем в эфире, CH_3OH, $CHCl_3$, CCl_4 и других обычных р-рителях и метилирует шелк так же хорошо, как и в эфирном р-ре. К. Маркузе

52418. **Повышение прядильной способности чесаного льна за счет применения гудронов. Ежек** (Erhöhung der Spinnfähigkeit des Hechelflachses durch Anwendung von Goudronen. Ježek Ján), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 11, 589—590 (нем.)

Использование в процессах мокрого прядения льна очищ. и нейтрализованных нафтенсульфоновых к-т из гудронов, образующихся при кислотном рафинировании керосиновых масел, значительно улучшает равномерность и на 25—40% снижает обрывность пряжи. Эти нафтенсульфоновые к-ты (контакт) применяют в прядении в конц-ии 1—2 *г/л* при pH 8—8,5. О. Голосенко

52419. **Фиксация полиамидных тканей инфракрасными лучами. Моштек** (Fixace polyamidových tkanin infrazářením. Moštěk Jan), Textil (Českosl.), 1957, **12**, № 9, 343—345 (чешск.)

Описан процесс работы на фиксационной раме фирмы Текстима. Приведены характеристика машины, параметры процесса фиксации, а также данные об изменении прочности и удлинения полиамидных тканей в результате процесса их стабилизации ИК-излучением. Э. Натхан

52420. **Улучшение качества текстильных изделий из найлона. V. О влиянии тепловой стабилизации на устойчивость изделий к сминанию. Ясуда** (Yasuda Takeshi), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1957, **13**, № 6, 406—408 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что после стабилизации устойчивость найлоновых тканей к сминанию повышается. Эффект несминаемости возрастает с увеличением натяжения ткани в процессе термич. стабилизации. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 27871. К. Маркузе

52421. **Теория крашения целлюлозных волокон. Валко** (The theory of dyeing cellulosic fibers. Valko Emery I.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 11, 883—898 (англ.)

Критически рассмотрена и изложена современная теория крашения целлюлозных волокон, основы которой разработаны ~20—25 лет тому назад. Для практич. целей важны следующие положения теории: а) равновесная адсорбция красителя (К) зависит от его субстантивных свойств, но подчиняется закону действия масс. Вследствие ионной природы целлюлозы и К конц-ия электролитов в ванне оказывает существенное влияние на равновесную сорбцию, б) скорость процесса крашения определяется скоростью диффузии красителя в фазу волокна, в) растворимые К и полупродукты К образуют мономолекулярные адсорбционные слои в волокне. После перевода К в нерастворимое состояние (кубовые, холодные К) они при последующих влажных тепловых обработках стремятся соединиться в кристаллич. агрегаты. Библ. 21 назв. К. Маркузе

52422. **Накрашиваемость искусственных и синтетических волокон (1). Энергия диссоциации комплекса прямой краситель — волокно. Конисн, Сибата**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 1, 48—53 (японск.; рез. англ.)

На основе экспериментов по крашению вискозного, медноаммиачного шелка, хлопка, винилона и волокна

из поливинилового спирта тремя прямыми красителями (конц-ия 0,001%, т-ра 80°, длительность 3 часа) вычислены энергии диссоциации частиц красителя с окрашенного волокна по ур-нию: $E = kT \cdot 0{,}4343^{-1} \lg[(m_0 - m)v/mV]$ (k — константа Больцмана, T — абс. т-ра, m_0 и m — кол-во частиц красителя в ванне (в начале процесса и по достижении равновесия), v — внутренний объем волокна (*мл/г* сухого волокна) и V — объем ванны). Для указанных волокон и бензопурпурина 4ВКХ величины $E \times 10^{21}$ соответственно оказались 7,9; 7,9; 8,6; 9,9; 10,4. Энергии диссоциации с волокон хризофенина NS и нафтамин синего 12В имеют более низкие значения. К. Маркузе

52423. **Крашение ацетилцеллюлозы дисперсными красителями. Часть 6. Изучение величин сродства, теплот крашения и растворения. Берд, Гаррис** (The dyeing of cellulose acetate with disperse dyes. 6. Affinities, heats of dyeing, and heats of solution. Bird C. L., Harris P., Miss), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 5, 199—202 (англ.)

С помощью десорбционной техники установлены коэф. распределения (между водн. фазой и фазой ацетатного шелка) для 30 марок дисперсных красителей. Из этих данных рассчитаны показатели сродства для т-р 60, 70, 80 и 90°, теплоты крашения и энтропийные изменения. Растворимость красителей определялась при нескольких т-рах с целью расчета теплот растворения в воде. Из теплот растворения в воде и теплот крашения подсчитаны теплоты растворения красителей в ацетилцеллюлозе. Полученные данные указывают, что красители с повышенной растворимостью в воде обычно характеризуются более низким коэф. распределения. Часть 5 см. РЖХим, 1958, 45399.

О. Голосенко

52424. **Адсорбция красителей ацетильными производными целлюлозы. Камерон, Джайлс, Мак-Юан** (The adsorption of dyes by cellulose acetates. Cameron A., Giles C. H., MacEwan T. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 11, 511—512 (англ.)

Известно, что дисперсные красители с полярными, но не ионогенными группами окрашивают все виды ацетилцеллюлозы. Красители же с ионогенными группами триацетилцеллюлозу (Т) совсем не окрашивают, но способны окрашивать диацетилцеллюлозу, если они мало ионизированы. Такими мало ионизированными группами являются сульфатные ($-OSO_3Na$), но не сульфонатные ($-SO_3Na$). Было обнаружено, что Т в форме мономолекулярных пленок, образованных на поверхности воды, в отличие от волокна, легко адсорбирует красители, имеющие даже сильно ионизированные группы. Выдвинута рабочая гипотеза, удовлетворительно объясняющая это кажущееся противоречие. О. Голосенко

52425. **О диффузии кислотных красителей в полиамидное волокно. Симидзу, Мияока** (Shimizu Tōru, Miyaoka Uichiro), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 8, 553—559 (японск.; рез. англ.)

Определены коэф. диффузии (Д) для трех очищ. кислотных красителей (К) (колор индекс № 176, 182 и 184) в амилановое волокно по 2 методам. Расчет производили по данным микроскопич. исследования глубины их проникновения и по ур-нию Хилла. Скорость Д красителей в невытянутое волокно оказалась в 10 раз более высокой, чем в вытянутое, что подтверждает большое влияние структуры на проникновение К. Более высокая степень сульфирования К понижает скорость Д. Выведена простая зависимость между коэф. Д (k), временем полукрашения ($t_{1/2}$) и титром нити (d), выраженном в денье: $k = d/0{,}511\, t_{1/2}$ (μ^2/мин). О. Голосенко

52426. **О диффузии дисперсных красителей в найлоновую пряжу. Берд, Скотт** (A note on the diffusion of disperse dyes in nylon yarn. Bird C. L., Scott D. F.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, 72, № 2, 56—57 (англ.)

Сопоставление величин коэф. диффузии (Д) ряда дисперсных красителей в пленку из ацетилцеллюлозы и найлоновое волокно (В) указывает на полное соответствие этих величин. Определены коэф. Д трех дисперсных красителей антрахинонового ряда и время полукрашения ими найлонового В. Эксперименты указывают, что скорость крашения в основном определяется скоростью Д красителей в В. О. Голосенко

52427. **Технология (применения) дисперсных красителей. Часть 2. Интенсификаторы крашения. Часть 3. Высокотемпературное крашение. Дейтинер** (Technology of disperse dyes. Part. 2. Dye carriers. Part 3. High temperature dyeing. Datyner A.), Man-Made Text, 1956, 32, № 384, 63—65, 33, № 386, 68—70 (англ.)

2. Интенсификаторы крашения (ИК) нарушают межмолекулярные связи высокополимеров, что вызывает набухание волокна (В). Кроме того, они в значительном кол-ве сорбируются поверхностью В. В связи с более высокой растворимостью красителей (К) в ИК, чем в воде, на поверхности В создается повышенная конц-ия К. Высокий градиент конц-ии К и раскрытие структуры В обусловливают ускорение процесса крашения. В этом заключается механизм действия ИК. С увеличением конц-ии ИК в р-ре адсорбция К нарастает только до определенного предела. Далее наблюдается снижение адсорбции и чрезмерная усадка В. Прямой зависимости между растворимостью К в воде в присутствии различных ИК и величиною сорбции К не обнаружено. Обсуждаются наиболее пригодные виды ИК териленового волокна.

3. Крашение синтетич. В при т-ре $> 100°$ значительно ускоряет процесс и позволяет получать более насыщ. оттенки. Применение слишком высокой т-ры может обусловить разрушение К, повреждение В и снижение адсорбции К. Перед процессом крашения В должно быть стабилизировано, иначе слишком высокая усадка нитей затруднит проникновение р-ра К через паковку с В. Необходимая длительность крашения зависит от индивидуальных свойств, применяемых К. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 45790.

О. Голосенко

52428. **Крашение регенерированной целлюлозы на паковках. Вильгельм** (Das Färben von Wickelkörpern aus regenerierter Zellulose. Wilhelm Ernst), Textil-Praxis, 1957, 12, № 12, 1256—1259 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для крашения нитей из филаментарного вискозного шелка на бобинах их следует перематывать на перфорированные гильзы на спец. прецизионных машинах, обеспечивающих совершенно равномерную крестовую раскладку и не тугую намотку при миним. натяжении нитей. Для понижения способности шелка к набуханию бобины перед процессом крашения запаривают 45 мин. при давл. 2 *ати* или обрабатывают в горячей воде 1 час при 135—140°. Указанным способом подготовленные нити допускают быстрое и равномерное проникновение в них индантреновых красителей даже при бобинах весом до 800 *г*. Для намотки некоторых видов шелка (напр., медноаммиачного) оказалось целесообразным применять разрезные гильзы (с шириною прорези в 4 *мм*), которые допускают свободную усадку материала. Описанный способ подготовки значительно облегчает проведение процесса крашения вискозных нитей (в том числе и из штапельного волокна) различными видами красителей. К. Маркузе

52429. Развитие красильных и отделочных машин. Сомерс (Dyeing and finishing machine developments. Somers J. A.), Text. Recorder, 1957, 75, № 894, 98—99, 124 (англ.)

Рассматриваются задачи, подлежащие разрешению машиностроителями для обеспечения возможности проведения новых технологич. процессов в отделочном произ-ве, связанных главным образом с развитием произ-ва синтетич. волокон. И. Козлов

52430. Использование ванн со взвешенными сыпучими материалами в текстильной промышленности. Одас, Бадкок, Мак-Набб, Вильсон (The application of fluid beds to textile processing. Audas F. G., Badcock C. G., McNabb W., Wilson J. A.), J. Text. Inst. Proc., 1957, 48, № 12, 767—776 (англ.)

Ванны из сыпучего материала (песка или стеклянной дроби с диаметром частиц от 0,1 до 1 *мм*), поддерживаемого в нагретом и «текучем» состоянии с помощью струй вдуваемого снизу горячего воздуха, могут быть подобно ваннам из расплавленного металла применены для проведения различных процессов красильно-отделочного произ-ва. Они весьма экономичны и по быстроте испарения влаги из материала, а также пониженной затрате тепловой и электрич. энергии представляют преимущество перед некоторыми видами обычно используемой аппаратуры. В статье подробно рассмотрены результаты проведенных лабор. и стендовых экспериментов по использованию ванн из сыпучего материала для следующих процессов: сушки тканей, крашения тканей (из ацетатного, триацетатного шелка, терилена и найлона) дисперсными красителями для ацетатного шелка и азоидными красителями (смесями нафтолов с основаниями), крашения тканей из целлюлозных волокон процеоновыми красителями. Метод крашения заключается в равномерной пропитке ткани красильным р-ром на плюсовочном оборудовании, закреплении красителя на волокне при пропуске ткани через горячую ванну с сыпучим материалом и в последующих мокрых операциях, проводимых на обычном оборудовании. Окончательную отработку технологич. процессов и конструкции аппарата с ванной из сыпучих материалов предполагается провести в производственных условиях. О. Голосенко

52431. Не окисляющаяся металлическая пряжа. Крэз (Nicht-oxydierendes metallisches Garn. Krehe), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 11, 641—643 (нем.)

Рассмотрены виды, свойства, способы изготовления и применения металлич. пряжи типа лурекс в тканях различного ассортимента. Приведены рекомендуемые способы подготовки, крашения и отделки текстильных изделий, содержащих такие нити. О. Голосенко

52432. Факторы, влияющие на скорость поглощения катионных красителей белым, более легко окрашивающимся видом орлонового волокна типа 42. Ландерл, Яннароне, Вильсон (Faktoren, die die Aufnahmegeschwindigkeit kationischer Farbstoffe auf der weissen, leichter färbbaren «Orlon»-Faser Typ 42 beeinflussen. Landerl H. P., Iannarone J. J., Wilson J. J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 10, 668—670 (нем.)

Новый улучшенный вид орлона 42 (недавно выпущенный фирмой Дюпон) обладает способностью более полно извлекать основные (севроновые) красители (К) из ванны. Он облегчает получение темных окрасок на обычном оборудовании, но в то же время требует большего внимания и использования вспомогательных продуктов при проведении крашения в светлые оттенки. За 20-мин. период крашения адсорбция К этим волокном при повышении т-ры с 90° до 95° увеличивается в 2 раза, а при повышении т-ры до 100° даже в 3 раза. Для того, чтобы такое резкое нарастание сорбции не отразилось отрицательно на ровноте окрасок необходимо вводить в ванну замедлители крашения — ретардер LAN до 10% или ретардер DO до 5% и, кроме того, глауберовой соли 10% и поверхностноактивного продукта (копрациловой эгализирующей соли) 0,5% (от веса волокна). При быстро диффундирующих марках севроновых К и при крашении в средние оттенки добавка замедлителя может быть понижена, а при крашении в темные цвета — даже совершенно опущена. Приведена таблица наличного ассортимента севроновых К с показателями их диффузионной способности. О. Голосенко

52433. Катионные красители и их особое значение в крашении полиакрилонитрильных волокон. Дорсет (Cationic dyes and their special significance for colouring polyacrylonitrile fibres. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 994, 518—522 (англ.)

Обзор свойств, хим. строения и способов применения красителей катионного типа, в частности, севроновых (Du Pont) и деорленовых (CIBA), для крашения орлона и его смесей с шерстью и иными волокнами. О. Голосенко

52434. Непрерывное крашение по способу «вапокол». Гарретт («Vapocol» process of continuous dyeing. Garrett D. A.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 23, 71—72 (англ.)

Английская фирма ICI разработала способ непрерывного крашения тканей (Т) из ацетатного шелка, триацетата и терилена дисперсными красителями (К). Способ заключается в плюсовании Т суспензией К в присутствии загустителя (кристаллгуммы), сушке, пропуске Т через камеру с парами трихлорэтилена (I), промывке горячей водой и мыловке. Пары органич. р-рителя вызывают набухание волокна (В) и быстрое проникновение в него частиц К. При крашении ди- и триацетата целлюлозы К полностью фиксируются в парах I за 15—16 сек. Териленовое В требует более долгой обработки (⩾120 сек.) и при этом накрашивается только в светлые и средние по глубине оттенки. При плюсовании смесью компонентов, образующих нерастворимые азокрасители, запаренную и промытую Т обрабатывают в р-ре HNO_2 для проведения процесса диазотирования и сочетания. При плюсовании смешанных Т, содержащих целлюлозные В, к дисперсии ацетатного К добавляют проционовые К и бикарбонат Na. В этом случае проционовые К закрепляются в процессе сушки, а дисперсные К в парах I. К. Маркузе

52435. Крашение хлопчатобумажной пряжи нерастворимыми азокрасителями ручным способом. Ван Мин-лань, Жаньхуа, 1955, № 6, 258—260 (кит.)

Описан процесс, указаны кол-ва применяемых реактивов, т-ра и продолжительность, а также данные по поглощению красителей пряжей. А. Зонитаг

52436. Процесс крашения в производстве тканей для автомобилей. Моррис (Dyeing of materials for plain and face-finished auto fabrics. Morris M. G.), Dyestuffs, 1954, 40, № 10, 245—252 (англ.)

52437. Крашение и отделка орлона. Паркер (Principles of dyeing and finishing «Orlon». Parker F. G.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 995, 587—589 (англ.)

В светлые оттенки красят избранными дисперсными красителями (К) общеизвестными способами. Максим. конц-ия К 0,25—0,5%. Крашение в темные оттенки осуществляют К катионного типа — севроновыми К, обеспечивающими хорошую светопрочность. Режим крашения в темные оттенки: в ванну, нагретую до 50°, вводят (в % к весу материала) 10 глауберовой соли (безводн.), 2 уксусной к-ты (56%-ной),

0,5 неионогенного диспергатора и К (предварительно растворенный в части CH_3COOH и горячей воде). В процессе крашения т-ру поднимают до 96—100° и красят при 100°∼90 мин. При крашении в светлые и средние цвета требуется вводить в ванну замедлитель крашения и при этом тем больше, чем ниже в ней содержание К. В качестве замедлителя рекомендуется ретардер LAN (четвертичное аммониевое соединение с длинной жирной цепочкой). Сгонку красителя с волокна, при необходимости «перекраса», производят р-ром $NaClO_2$ или NaOCl. Приведены примерные режимы крашения смешанных изделий, содержащих орлоновое волокно. О. Голосенко

52438. **Устранение дефектов при печатании тканей сетчатыми шаблонами. Ван Жуй-чунь,** Жаньхуа, 1955, № 3, 122—123 (кит.)

Описаны некоторые дефекты, указаны причины, рекомендованы способы их устранения. А. Зоннтаг

52439. **Оптимальные условия печатания штапельных тканей диазоль синим О. Садов Ф. И., Вознесенский Н. Н.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 12, 31–34

Лабораторными и производственными опытами установлено, что лучшие результаты в набивке штапельных тканей (Т) диазоль синим О получают при плюсовании Т нагретым до 80° р-ром состава (в *г/л*): азотола А 9, NaOH (30%) 13,5, мыла касторового (20%) 20, фосфата Na 2. Состав печатной краски (в *г/л*): диазоль синего О 30, молочной к-ты (44%) 16, $MgCl_2$ 8, загустки крахмальной 946. После печати Т пропускают через зрельник (3 мин.), промывают и сушат. И. Козлов

52440. **Отделка шелковых тканей из полиамидного волокна посредством механической и фильм-печати.** Кёлер (Bedrucken und Ausrüsten von Polyamidseide durch Maschinen- und Filmdruck. Köhler Wolf-Dietrich), Dtsh. Textiltechn., 1957, 7, № 11, 613–615 (нем.)

Дан ряд ценных практич. указаний по проведению подготовки, набивки и отделки тканей из перлонового филаментарного волокна. Перед печатью ткань хорошо очищают и термофиксируют. При машинной печати, учитывая малое влагопоглощение ткани, применяют фотогравированные валы и свежий чехол с высокими капиллярными свойствами; все поворотные ролики сушилки обертывают слоем хлопчатобумажной ткани. Применение нераскупированных красок и грунтовых рисунков невозможно. При фильм-печати существенна сильная натяжка увлажненной ткани на набивном столе и применение остроотточенной ракли из твердой резины. Каждый последующий шаблон может накладываться только на подсохший отпечаток. Обычно используют избранные прямые, кислотные и металлсодержащие красители (типа палатиновых и виалоновых). В качестве загустителей применяют поливиниловый спирт, искусств. камедь, ламегум 55 (VEB, ГДР), к которым для повышения равномерности печати добавляют 25—100% ринозила (VEB, ГДР). Для улучшения растворимости и фиксации красителей используют полиэтиленгликоль, тиомочевину и NH_4-соль азотной или роданистой к-ты. При печати по светлым фонам пигментными красителями для получения цветных узоров применяют гелизариновые красители на гелизариновом связующем D (разбавленном трагантной загусткой) и для получения бели — акрамин MS. Набитые ткани после закрепления красителей промывают на проходном аппарате и сушат на ширильной раме. К. Маркузе

52441. **Основы пигментной печати, в частности по импероновому способу. Маттес** (Die Prinzipien des Pigmentdruckes unter besonderer Berücksichtigung des Imperon-Verfahrens. Matthes S.), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 11, 618—620 (нем.)

При пигментной печати применяют искусств. смолы, подвергаемые процессу полимеризации или поликонденсации на волокне. Смолы алкидного типа переводят в нерастворимое состояние при помощи сеткообразующих продуктов, напр. изоцианатов. В качестве загустителей пигментных красок используют эмульсии летучих углеводородов в воде. Большое применение в текстильной пром-сти получили пигментные красители, закрепляемые с помощью имперонового связующего FA и сеткообразующего продукта-имперона Р (фирма Фарбверке в Хёхсте, ФРГ). Подробно описана техника применения этих красителей в прямой печати наряду с красителями обычного типа, а также в резервной печати по черному анилину. Закрепление красителей осуществляют запариванием ткани в обычном зрельнике в течение 5—7 мин. При печати по тканям из синтетич. волокон закрепление возможно также посредством 3—5-минутного прогрева ткани при $> 140°$. О. Голосенко

52442. **Четвертичные аммониевые соединения. Бензилирующие агенты при получении вытравок по кубовому крашению. Бийу** (Les composés d'ammonium quaternaire Agents de benzylation pour le rongeage des teintures à la cuve. Billoux Jean), Ind. text., 1957, № 853, 906—907 (франц.)

Общие сведения о получении белых и оранжевых восстановительных вытравок по кубовым и индигоидолевым окраскам с помощью хлористого диметилфенилбензиламмония (лейкотропа О) и его сульфопроизводного (лейкотропа W). Указаны коммерч. наименования этих продуктов, выпускаемых различными европейскими хим. концернами. О. Голосенко

52443. **Расход пара при непрерывной сушке текстильных изделий с рециркуляцией. Томас** (Steam consumption in the continuous recirculatory drying of textiles. Thomas F. W.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 199, 461—465 (англ.)

Приведены расчеты и дан анализ расхода тепла в сушильно-ширильных рамах. Миним. расход пара должен составлять 1,5 *кг* на 1 *кг* испаряемой воды; практически при хорошей конструкции рам расход доходит до 2 *кг/кг*, тогда как в старых конструкциях он составлял 3—6 *кг/кг*. И. Козлов

52444. **Дальнейшие улучшения процесса химической усадки тканей. Штейдль** (Weitere Verbesserungen bei der chemischen Schrumpfung. Steidl R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 11, 698—703 (нем.)

На основе проведенной исследовательской работы установлено, что хим. метод понижения усадки хлопчатобумажных тканей, предназначенных для спецодежды, по своей эффективности не уступает лучшим механич. способам. Наблюдаемое в результате нанесения смол некоторое снижение прочности ткани на разрыв и истирание носит временный характер, так как после нескольких стирок это различие исчезает. В состав противоусадочного аппрета целесообразно вводить картофельный крахмал, который прочно фиксируется на волокне и этим усиливает эффект безусадочности. Добавляемый крахмал ни в коем случае не должен подвергаться предварительному ожижению. Приведен рецепт аппрета (с применением лиофикса DM фирмы Циба) и указаны условия проведения термич. конденсации смол на ткани. О. Голосенко

52445. **К вопросу конденсации смол инфракрасными лучами при проведении противосминаемой отделки. Фаук** (Zur Infrarotkondensation der Harze bei der Knitterarmausrüstung. Vauck Wilhelm), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 9, 518—522 (нем.)

Исходя из того, что процесс конденсации смол на

ткани с помощью нагрева ткани ИК-лучами не обеспечивает на практике получение хороших и постоянных результатов отделки, было изучено влияние природы катализаторов на течение процесса конденсации смол мочевиноформальдегидного и меламиноформальдегидного типа (в субстанции) в условиях применения светящихся и темных источников ИК-излучения. Показано, что в отличие от светящихся ИК-ламп, темные керамич. ИК-излучатели вызывают повышенный процент потери веса смолы и повышенное побурение смолы в процессе конденсации, в особенности, когда в качестве катализаторов используются аммонийные соли. Причина этого связывается с повышенной адсорбцией аммонийными солями волн длиной $\sim 3\ \mu$ (соответствующих максимуму спектра излучения темных ИК-элементов), которые почти не задерживаются металлич. солями. При проведении конденсации с помощью светящихся ИК-ламп это различие во влиянии природы катализаторов не наблюдается, так как максимум спектра излучения этих ламп составляют волны длиной 1,3 μ, почти не поглощаемые солями.

К. Маркузе

52446. **О влиянии структуры антистатических продуктов на их эффективность. I, II. Бюлер** (Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirksamkeit von antistatischen Substanzen (I, II). Bühler M.), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 11, 1142—1149; № 12, 1234—1245 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Диссертационная работа, выполненная в Германском Научно-исследовательском ин-те Текстильной пром-сти.

I. Даны общие сведения о сущности электростатич. заряда, условиях его образования на текстильных изделиях, мерах борьбы с электризацией, способах измерения заряда, возникающего при трении нитей о различные материалы.

II. Приведены результаты эксперим. исследований по изучению антистатич. свойств многих анионоактивных, катионоактивных и неионогенных в-в на полиакрилонитрильном волокне. Установлено, что антистатич. эффект увеличивается с возрастанием длины углеводородной цепочки и усилением полярных свойств поверхностноактивного продукта. Углеводородные цепи определяют степень ориентации молекул на поверхности волокна, а гидрофильные группы — их антистатич. эффективность. С повышением конц-ии наносимых в-в электризуемость волокон снижается. Однако при избыточном кол-ве продукта нарушается ориентация молекул в адсорбционном слое, что влечет за собою понижение эффективности обработки.

О. Голосенко

52447. **Новая высокостойкая антистатическая отделка. Валко, Тезоро** (New, highly durable antistatic finishes. Valko Emery I., Tesoro Giuliana C.), Text. Bull., 1957, **83**, № 7, 88—90 (англ.)

Для придания текстильным изделиям из синтетич. волокон стойких антистатич. свойств рекомендовано применение препаратов (П) астон LT и астон 108 (Onyx Oil & Chemical Co., США). П представляют собой смеси водорастворимых полимеров и сеткообразующих в-в и относятся к классу «гигроскопических полиэлектролитов». П наносят на изделия в конц-ии 2% по способу плюсования при pH 10,5—11,0, сушат при 99°, термофиксируют при 140° (в течение 3 мин.) и промывают. Антистатич. отделка выдерживает до 20—80 стирок, но не стойка к отбеливающим агентам.

И. Козлов

52448. **Повреждение волокон микроорганизмами и их защита.**— (Angriff von Faserstoffen durch Mikroorganismen und dessen Verhütung.—), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, **12**, № 11, 704—711 (нем.)

Подробно рассмотрены известные способы защиты волокон от воздействия микроорганизмов, грибков и бактерий и способы оценки эффективности консервирующих в-в. Отмечается большое преимущество нового так называемого аригального способа защиты хлопка, рами и джута; способ разработан фирмой Циба (Швейцария). Аригаль представляет собою водорастворимый продукт конденсации меламина, который наносят на ткань и подвергают фиксации посредством нагревания во влажной атмосфере. Ткани из целлюлозных волокон, обработанные аригалем, не изменяют своей механич. прочности даже после 24-недельного пребывания в компостном грунте (при 30°) и отличаются значительно более высокой устойчивостью к микроогранизмам, чем ткани из частично ацетилированного или цианоэтилированного целлюлозного волокна.

О. Голосенко

52449. **Парофазный способ получения полиакрилонитрильного покрытия на хлопковой пряже и физические свойства продукта. Хейдел, Янссен, Сил, Викс, Гастрок** (Vapor phase method for preparation of polyacrylonitrile coated cotton yarn and physical properties of the product. Haydel Chester H., Janssen Hermann J., Seal Jeuel F., Vix Henry L. E., Gastrock Edward A.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 12, 975—982 (англ.)

Отваренную хлопчатобумажную пряжу пропитывали катализатором (персульфатом калия) и подвергали кратковременной обработке в парах акрилонитрила. Электрономикрографич. снимки показали, что при этом достигается гладкое и равномерное покрытие поверхности волокон. Содержание акрилонитрилового полимера на волокне составило 19%. Обработка пряжи вызывает значительное нарастание разрывной прочности, в особенности при нанесении покрытия на вытянутую пряжу. Коэф. трения покрытых волокон друг о друга также увеличивается. Сильно нарастает устойчивость к истиранию, но падает устойчивость к многократному изгибу. Изменений устойчивости к носке и термич. обработке не обнаружено. Процесс покрытия можно осуществлять на обычном оборудовании, применяемом для цианоэтилирования хлопка. Можно ожидать практич. использования такого метода получения покрытий.

О. Голосенко

52450. **Свойства производных полиоксиэтилена. Шёллер** (Charakteristische Eingenschaften der Äthylenoxydpolyadditionsprodukte. Schöller Conrad), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 6, 603—607 (нем.)

Описаны свойства различных поверхностноактивных в-в на основе полиоксиэтилена и их применение в текстильной пром-сти.

О. М.

52451. **Красно-зеленая проба. Майер** (Der Rot-Grün — Test. Maier Hans-Peter), Textil-Praxis, 1957, 12, № 11, 1075—1076, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Выдержка из диссертационной работы автора (Высш. технич. училище в Штутгарте, 1957 г.), в которой дается научное обоснование причины различного накрашивания зрелых и незрелых хлопковых волокон смесью красителей (К) дифенил прочнокрасного 5 BL и хлорантин светопрочнозеленого BLL (красно-зеленая проба). Одна из основных причин заключается в различии субстантивных свойств у этих К. Адсорбция хлопком зеленого К, обладающего повышенными субстантивными свойствами, значительно меньше зависит от степени зрелости, чем адсорбция красного К.

О. Голосенко

52452. **Красно-зеленая проба и ее цифровое выражение. Флейшле** (Der Rot — Grün — Test und seine Auswertung. Fleischle F. W.), Textil — Praxis,

1957, 12, № 11, 1087—1088, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основе микроскопич. изучения характера окраски отдельных волокон хлопка после проведения процесса обработки проб смесью р-ров красного и зеленого прямых красителей выявлено, что метод не дает возможности органолептически сопоставлять степень зрелости разных сортов хлопка, так как метрич. номер волокон оказывает на адсорбцию красителей существенное влияние. Приведены способы числового выражения результатов испытания. Однако они требуют большой затраты времени на определение номера отдельных фракций волокон и в то же время не дают удовлетворительной характеристики качества сырья. О. Голосенко

52453. **Изучение переменных факторов, влияющих на выгорание (окрасок) в условиях естественного освещения.** Нортон (A study of the variables encountered in natural light fading. Norton J. E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 23, P861—P883 (англ.)

В результате исследовательской работы, проведенной Комитетом по светопрочности Американской ассоциации текстильных химиков и колористов, установлено, что 1) оценивать светопрочность окрасок (О) часами выгорания недопустимо, так как этот метод не дает воспроизводимых результатов; 2) на степень выгорания О оказывает решающее влияние кол-во лучистой энергии, полученное образцами; остальные факторы (т-ра, влажность, интенсивность радиации, отклонения в спектральном составе) имеют подчиненное значение; 3) способ непрерывной инсоляции О под стеклом при «дневном» освещении практически более удобен, чем прерывный способ при «солнечном» освещении; 4) правильная оценка светопрочности О может быть выведена только на основе нескольких испытаний, проведенных в различных условиях влажности и т-ры. Однократные испытания не обеспечивают надежных результатов. К. Маркузе

52454. **Распознавание нафтолов способом микросублимации.** Кунце (Erkennung der Naphtole auf dem Wege der Mikrosublimation. Kunze W.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 12, 1253—1255 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

С помощью микроскопа, оборудованного обогреваемым столиком, возможно идентифицировать природу исследуемого нафтола по внешнему виду сублимированных кристаллов, температурному интервалу, в котором она протекает, и т-ре плавления сублимированных кристаллов. Представленные микрофотоснимки и таблицы со свойствами 26 нафтолов ряда AS облегчают использование этого метода. О. Голосенко

52455. **Фильтрофотометрические исследования для красильной фабрики.** Томас, Франсен, Франсен (Filterphotometrische Arbeiten für eine Textilfärberei. Thomas Georg, Franßen Hermann, Franßen Norbert), Farbe, 1957, 6, № 3—4, 93—106 (нем.; рез. англ., франц.)

Экспериментальная работа, проведенная на одной красильной ф-ке по исследованию красильных ванн с помощью фильтрофотометров Элько II и Эльрефо (фимы Цейсс), показала, что фотометрич. способ позволяет определять процент извлечения волокном красителей из ванн, содержащих даже трехкомпонентные смеси при условии, если выбранные красители характеризуются достаточно резко отличающимися кривыми поглощения. На основании даных фотометрич. исследования остаточной ванны может быть точно установлена требуемая для подкрепления ее дозировка компонетов, обеспечивающая при повторном использовании ванны полное воспроизведение заданного оттенка крашения. Указана методика работы и способы проведения расчетов. О. Голосенко

52456. **Проверка распределения смолы, в частности мочевиноформальдегидной, в текстильных изделиях.** Май, Роте (Beurteilung der Harzverteilung in Textilien unter besonderer Berücksichtigung von Harnstoff-Formaldehyd-Harz. May Kurt, Rethe Otto), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 9, 507—512

Для установления причины неудовлетворительного эффекта несминаемости импрегнированных смолами тканей (Т) необходимо знать состояние распределения в них смолы. С этой целью образцы Т обрабатывают кислыми р-рами красителей и исследуют под микроскопом. Для Т светлых тонов применяют кислотные, для Т темных тонов — флуоресцирующие красители. Результаты проведенных опытов иллюстрированы таблицами и микроснимками. И. Козлов

52457 П. **Процесс стабилизации термопластичного вязаного полотна из эфиров целлюлозы перегретым паром.** Спрейг, Карролл, Рафседж (Process of stabilizing thermoplastic knitted fabric containing cellulose ester yarns with superheated steam. Sprague Basil S., Carroll Murray N., Roughsedge Robert H.) [Celanese Corp.]. Пат. США 2777750, 15.01.57

Для стабилизации размеров трикотажного полотна из нитей ацетатного шелка и предотвращения возможной усадки пошитых изделий в процессе стирки влажные окрашенные изделия перед сушкой подвергают обработке на ширильной раме в атмосфере перегретого пара в таких условиях, чтобы в процессе стабилизации волокно находилось в набухшем состоянии. Для этого влажность материала поддерживают на более высоком уровне по сравнению с тем, который отвечает гигроскопич. насыщенности материала. До ввода в стабилизационную раму полотно отжимают на центрифуге до 50%-ной влажности, подогревают ИК-излучателями, ширят на 5—30% и равномерно обдувают его с обеих сторон паром с т-рой 115—120° до полной релаксации нитей. Окончательную досушку изделий производят на обычном сушильном оборудовании. Конструкция стабилизационной рамы пояснена 5 чертежами. О. Голосенко

52458 П. **Окрашивающие составы и печатание ими целлюлозных текстильных материалов** (Colouring compositions and the printing of cellulosic textile materials therewith) [Compagnie Française des. Matières Colorantes]. Англ. пат. 729156, 4.05.55

Патентуются диазоаминосоединения ф-лы (o-COOY—C_6H_4—NX—N=N—)$_n$R, у которых бензольное ядро может быть замещено одним или более атомами галоида или одним или более алкилом или алкоксигруппой; R — радикал ароматич. амина или радикал амина, способного диазотироваться, подобного ароматич. амину и имеющего более основной характер, чем 2,5-дихлоранилин; X — замещ. или незамещ. алкил или циклоалкил; Y — Н или щел. металл; n = 1 или 2. Эти соединения могут быть получены из диазо- и бисдиазопроизводных моно- или диаминов и N-замещ. производных антраниловой к-ты, как указано в пат. 729157 (РЖХим, 1957, 55554), и могут быть выделены, как указано в пат. 729158 (РЖХим, 1957, 52412). В качестве примеров приведены следующие составы: из диазотированного o-хлоранилина и 5-хлор-2-оксиэтиламинобензойной к-ты (I); из диазотированного 1-амино-4-бензоиламино-2-метокси-5-метилбензола и I; из диазотированного 6-хлор-1-амино-4-бензоиламино-3-метоксибензола и I; из бисдиазотированного дианизидина и I; из диазотированного 4-хлор-2-амино-1-метоксибензола (II) и I; из диазотированного 4-хлор-2-амино-1-метил-

бензола и N-(2-карбокси-4-хлорфенил)-глицина (III); из диазотированного м-хлоранилина и III; из диазотированного 6-амино-3-бензоиламино-1-метокси-4-метилбензола и N-(2-карбокси-4,6-дихлорфенил)-глицина; из диазотированного 4-амино-1-бензоиламино-2,5-диэтоксибензола и N-(2-карбокси-4-метоксифенил)-глицина (IV); из диазотированного n-толуидина и натриевой соли N-(2′-окси-3′-сульфопропил)-2-амино-5-хлорбензойной к-ты (V); из диазотированного II и N-(2′-карбокси-4′-хлорфенил)-β-аминопропионовой к-ты. I готовят из моноэтаноламина и 2,5-дихлорбензойной к-ты; IV — из 2-амино-5-метоксибензойной к-ты и монохлоруксусной к-ты, а V — из 5-хлор-2-аминобензойной к-ты и 1-хлор-2-окси-пропан-3-сульфокислоты. И. Фодиман

52459 П. Ракля для нанесения краски на ковровые ткани при печатании сетчатыми шаблонами с применением красок в виде масляно-водных эмульсий. Невелинг, Витек (Rakel zum Einstreichen von Geweben, insbesondere Teppichen in Filmdruckverfahren insbesondere mit Öl-in-Wasser-Emulsionsfarben. Neveling Otto, Vitek Marce) [Besmer Teppichfabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 964769, 29.05.57

При шаблонной набивке ковров необходимо наносить на изделие большое кол-во краски, которая должна быть достаточно жидкой, чтобы не только хорошо пропитать ворсовую поверхность набиваемой ткани, но и проникнуть в толщу основной и уточной пряжи. Для этой цели предложена спец. конструкция ракельного устройства (РУ), монтируемого на печатной каретке. РУ состоит из следующих основных частей: емкости (Е) для печатной краски, в которой поддерживается постоянный уровень за счет подачи краски из резервного бачка, расположенного над Е; свободно вращающегося валика (В); качающегося клапана (К), регулирующего подачу краски из Е на шаблон; двух раклей и двух прокладок (П), размещенных по обеим сторонам В. При продвижении РУ по шаблону в левую сторону из образуемой между К и левой прокладкой щели на шаблон из Е вытекает краска, которая через отверстия (рисунок) шаблона продавливается на ткань с помощью В и правой ракли. При движении РУ в обратную сторону К смещается влево и щель образуется уже по другую сторону В. Теперь продавливание краски через шаблон осуществляется при помощи В и левой ракли. Конструкция РУ пояснена рисунками. И. Козлов

52460 П. Способ получения устойчивых к хранению препаратов N,N-алкиленмочевины. Фукс, Уппенкамп (Verfahren zur Herstellung lagerbeständiger Präparate von N,N-Alkylenharnstoffverbindungen. Fuchs Sigismund, Uppenkamp Bernhard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 964316, 23.05.57

Водные дисперсии N-октадецил-N′,N′-этиленмочевины (I), используемые для умягчения тканей и придания им водоотталкивающих свойств, обладают весьма ограниченной стойкостью к хранению и легко переходят в гелеобразную, а затем и твердую массу даже при обычной т-ре. Для устранения этого недостатка предложено дисперсию I смешивать с мочевиной и водорастворимыми неорганич. солями, обладающими способностью присоединять кристаллизационную воду (напр., обезвоженными Na_2SO_4, Na_2CO_3, $MgSO_4$ или их смесями). Пример. 100 г пасты, состоящей из 25% I, 1% диспергатора и 74% воды, смешивают с 60 г мочевины и 18 г безводн. Na_2SO_4. Такой препарат вполне устойчив к длительному хранению. О. Голосенко

См. также: Строение и св-ва хлопка 52536. Строение и св-ва шелка 52497, 52498. Уменьшение сминаемости вискозного волокна 52269. Смолы, применяемые для обработки тканей 52109, 52121. Препарат для расшлихтовки 20117Бх. Определение засоренности льняного волокна 52332.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

52461. Современная технология кожевенного производства. О'Флэрти (Modern tecnology in the tanning industry. O'Flaherty Fred), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, 33, № 5, 351—355 (англ.; рез. итал.)

Обзор современного состояния кожевенного произ-ва США. Н. Ф.

52462. Кожи из свиных шкур. Штатер (Peau de porc et cuir de porc. Stather F.), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 12, 263—267 (франц.), Leder, 1958, 9, № 2, 35—39 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На 5 Международном съезде химиков-кожевников в Риме сделано сообщение о работе Кожевенного института в г. Фрейберге (ГДР). Приведен разработанный институтом способ произ-ва из свиного сырья развесом 3—3,2 кг кожи с естественной мереей, кожи с облагороженным лицом и велюра. Д. Горин

52463. Об экономике рыбкования свиных хромовых кож. [По поводу статьи Г. П. Испиряна и Б. Г. Широкова]. Боярский М., Легкая пром-сть, 1958, № 2, 10

См. РЖХим, 1958, 6723.

52464. Определение степени свежести китового сырца. Никонова Н. А., Шмелькова Л. П., Юрковская Е. А., Коренчук Т. М., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбн. х-ва и океаногр. 1957, 44 270—272

В результате проведенных опытов установлены условные места туши кита, пригодные для отбора образцов для анализов, и разработаны показатели, характеризующие свежий и испорченный китовый сырец. О. М.

52465. Ускоренный метод исследования китового кожевенного сырья. Уланов С. А., Загуляева А. И., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та, рыбн. х-ва и океаногр., 1957, 44, 272—274

Разработан метод, позволяющий проводить в условиях китокомбинатов массовые анализы сырья с достаточной степенью точности. Метод основан на применении прессования для быстрого освобождения белковой части материала от жира и основной массы влаги, что облегчает и ускоряет последующее высушивание. Подробно описаны методики приготовления образцов, определения содержания влаги, жира, соли. О. М.

52466. О тузлуковании овчин. Леонтьев И., Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 17—19

Опыты по хранению тузлукованных овчин и овчин, законсервированных сухим посолом, показали, что первые более устойчивы в хранении, чем вторые. Обувной шеврет и шубная овчина, выделенные из тузлукованного сырья, по качеству выше шеврета и шубной овчины из сырья сухого посола. Расход сырья на единицу готовой продукции при этом снижается на 14%, а качество шерсти (крепость и валкоспособность) не снижается. Консервирование овчин тузлукованием позволяет механизировать процесс посола, снизить его трудоемкость, обеспечить своевременную переработку сырья при массовом забое на мясокомбинатах и лучшую сохранность его при хранении. О. М.

52467. Обезволашивание шкур. Маури (Delanaje. Mauri Luis), Textil. Supl. téch. y inform., 1956, 3, № 153, 14—16 (исп.)

Рассмотрены свойства кератина, его реакционная способность и действие воды, к-т, щелочей солей,

окислителей, восстановителей и ферментов. Ферменты действуют прежде всего на молодой кератин эпидермиса и являются поэтому хорошими обезволашивающими средствами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 23628. З. Бобырь

52468. **Влияние подготовительных операций на появление порока «леопардовая кожа» на лицевой поверхности кожи из овчины.** Страндин (The relationship of various beam house procedures to the incidence of «leopard grain» damage in sheepskin leather. Strandine Eldon J.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 12, 667—677. Discuss., 677—678 (англ.)

Порок «леопардовая кожа» выражается в том, что большая или меньшая часть поверхности кожи из пикелеванных овчин приобретает вид шлифованной. Изучено влияние условий проведения подготовительных процессов на появление этого дефекта. Опытное сырье состояло из смеси парных и консервированных солью шкур. Обезволашивание производили смесью, содержащей 12—14% Na_2S и 25—27% извести. Золение производили в 0,7%-ном р-ре Na_2S, мягчение — 1% оропона при 32—35°. Дубленые кожи перед отделочными операциями осматривали и определяли кол-во кож с исследуемым дефектом. Если свободное пространство под лопастями гашпиля мало, кол-во кож с поврежденным лицевым слоем увеличивается. Наибольшее повреждение лицевого слоя происходит при мягчении, если щел. кожи подвергаются хотя бы кратковременному действию повышенной т-ры. При повышенной т-ре лицевой слой ослабляется благодаря щел. гидролизу и механически стирается в ослабленных местах при вращении. Если при мягчении обеспечить равномерное и постепенное нагревание жидкости (без местных перегревов), то появление указанного дефекта может быть устранено даже при изменении в широких пределах конц-ии Na_2S, извести и мягчителя. И. Этингоф

52469. **Соотношение лигносульфонатов и растительных таннидов, поглощаемых подошвенной кожей из их смесей. Дейвис, Беннинг, Бом** (Ratio of lignosulfonate to vegetable tannin take-up from blends in sole leather tanning. Davis John, Benning Richard, Baum Martin), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1958, 53, № 1, 24—36. Discuss., 36—38 (англ.)

Изучался характер поглощения компонентов из смесей лигносульфонатов (I) и растительных таннидов. Были изучены 3 смеси: 1) мимозы 65%, I 35%; 2) квебрахо 65%, I 35%, 3) мимозы 32,5%, квебрахо 32,5%, I 35%. Конц-ия дубящих в р-ре была 10,75%; pH р-ров регулировали добавлением фосфорной к-ты. Для уменьшения кол-ва нерастворимых в-в добавляли 0,5% бисульфита натрия. Дубили в чанах без перемешивания в течение 15 дней В начале дубления устанавливали pH 3,0—3,7 и подводили к этому уровню после первых 5 дней дубления в каждом цикле. В каждой смеси проводили 6 циклов дубления, доводя каждый раз конц-ию дубящих до 10,75%. Хим. и хроматографич. анализами установлено, что соотношение I и растительных таннидов в смесях оставалось постоянным во всех циклах дубления, что указывает на отсутствие избирательной сорбции I кожей из исследованных смесей его с растительными таннидами. И. Этингоф

52470. **Изготовление воротков хром-растительным методом. Гастеллю, Жюльен** (Fabrication du collet à première chrome-végétal. Gastellu Ch., Jullien I.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 12, 250—255 (франц.)

Приведена методика изготовления подошвенной кожи из воротков шкур крупного рогатого скота хромрастительным методом дубления. Мокросоленый вес воротка 8—9 *кг*. Общая продолжительность отмотки, включая две часовые промывки со сменой воды, 24 часа, при жидкостном коэф. (ЖК) 2,5. Расход материалов на 100 *кг* парного сырья: золение — воды 300 *л*, извести (CaO) 3,6 *кг*, Na_2S 1,8 *кг*; золение проводят во вращающейся аппаратуре при периодич. вращении; обеззолка — воды 300 *л*, NH_4Cl 1 *кг*, HCl (22° Bé) 0,5 *кг*; продолжительность 4—5 час.; пикель — воды 70 *л*, NaCl 7 *кг*, HCl 1 *л*; хромовый экстракт 2 *кг* (в пересчете на Cr_2O_3). После дубления выстилка на козлы на 24 часа, промывка 1 час (расход воды 300 *л*), нейтр-ция $NaHCO_3$ (1,2 *кг* дается в 2 приема с получасовым интервалом), продолжительность 2,5—3 часа; pH кожи 5—5,5 определяется индикатором бромкрезол. Додубливание растительным экстрактом. Расход сульфитированного квебрахо 10% и умягченного каштанового экстракта 10% (растворение при 80—85° до конц. 25° Bé). Наполнение воротков 10% квебрахо, 2% талька и 1,5% рыбьего жира. Результаты хим. анализа и механич. испытаний позволяют сделать вывод о хорошем качестве полученной кожи. Д. Горин

52471. **Применение акрилатов в алюминиевом дублении. Биб, Хаппич, Лувизи, Ханниган** (The use of acrylates in aluminum tanning. Beebe C. W., Happich W. F., Luvisi F. P., Hannigan M. V.), J. Amer. Leatheh Chemists Assoc., 1957, 52, № 10, 560—565 (англ.)

Отмечены преимущества использования солей Al (I) для дубления. Однако I не дают устойчивых соединений со шкурой, и при ее промывке большая часть их вымывается и кожа становится жесткой и роговидной. Низкая прочность кожи алюминиевого дубления объясняется также трудностью получения надлежащей основности дубильных соков без осаждения I. Этот недостаток устраняется добавлением к дубильным сокам органич. к-т, оказывающих маскирующее действие. Однако, при высокой конц-ии маскирующего агента ослабляется способность I связываться с коллагеном. Описаны опыты применения для этих целей полиакрилатов. Полиакрилаты могут быть использованы как самостоятельные дубители или для комбинированного дубления. Показано, что при предварительной обработке акрилатом (II) поглощение I возрастает с увеличением кол-ва II, достигая максимума при использовании 2% II. При этой конц-ии II поглощение I было на $\sim$44% больше, чем в контрольном образце, продубленном без II, однако с увеличением конц-ии II наблюдалось увеличение жесткости кожи. Связывание I возрастает также с увеличением их конц-ии в дубильных соках. Кожа, предварительно обработанная I, более гибкая и мягкая, чем кожа, обработанная сначала II. Н. Флейснер

52472. **Крашение хромовой замши в различные цвета методом диазотирования. Алексадров А. А.**, Легкая пром-сть, 1958, № 2, 42—44

Крашение хромовой замши методом диазотирования дает наилучшие результаты. Уточнен режим крашения замши этим методом в черный цвет и разработаны методики крашения в коричневый и шоколадно-коричневый цвета. Для получения хороших результатов диазотирование во второй ванне нужно проводить в кислой среде при некотором избытке $NaNO_2$, диазосочетание — в щел. среде. Для окончания диазосочетания необходим избыток соли Шеффера в отработанной ванне. О. М.

52473. **Новое в жировании кожи. Фукс** (A new approach to leather lubrication. Fuchs George H. von), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 10, 550—557. Discuss., 557—559 (англ.)

Обсуждается необходимость жирования кожи и описываются обычные способы и механизм жирования. Для усовершенствования этого процесса рекомендует-

ся применение лигроинов с высокой точкой кипения в качестве безвод. р-рителей жирующих в-в, которые можно вводить в мокрую кожу, предварительно удалив из нее избыток воды. Принципиальное отличие этого метода от обычных способов жирования заключается в том, что лигроин удаляется после сушки, оставляя только небольшое необходимое кол-во жирующего в-ва. Поглощение лигроинового р-ра отжатой кожей зависит от типа и конц-ии жирующего в-ва, влажности кожи и механич. обработки кожи в процессе жирования. Проведены опыты с нежированной подошвенной кожей (влажность 51%). 1-й образец кожи обрабатывали только лигроиновым р-ром, 2-ой образец — лигроиновым р-ром с 5% (от веса р-ра) минер. масла, 3-й образец — лигроиновым р-ром с 5% полярного жирующего в-ва и 4-й образец — лигроиновым р-ром с 2,5% полярного жирующего в-ва и 2,5% минер. масла. Лучшими были 3-й и 4-й образцы, причем последний отличался бо́льшей мягкостью. Жированная лигроиновым р-ром кожа обладает исключительно гладким лицом, равномерной мягкостью и бо́льшей прочностью на разрыв; такая кожа легко отделывается вследствие отсутствия на поверхности жира, препятствующего адгезии отделочных покрытий. Этот метод жирования применим для подошвенной кожи, кожи для верха обуви и спилков хромового дубления. Он позволит разработать совершенно новые типы кожи, характеризующиеся пористостью, практич. отсутствием жира и сухостью без увеличения их производственной стоимости. Н. Флейснер

52474. **Новое в области сушки кожи. Лейстнер, Кифер** (Betrachtungen über die neuesten Erkenntnisse auf dem Gebiete der Ledertrocknung. Leistner Hans, Kiefer Erich), Leder-Kurier, 1958, 2, № 2, 27—28, 30—33, 44 (нем.)

Поглощение влаги кожей состоит из двух различных явлений: капиллярной и молекулярной намокаемости. При удалении влаги из кожи для экономии тепла ее предварительно отжимают или прессуют. Для хорошей сушки необходимо автоматич. регулирование содержания влаги и т-ры воздуха, равномерное прохождение высушиваемой кожи через одинаковое кол-во воздуха, двигающегося с одинаковой скоростью. Указано на преимущества и недостатки различных способов сушки, в том числе сушки наклеиванием влажной кожи на обогреваемую горячую металлич. плиту. Применяются различные виды клеев: отвар льняного семени, исландского мха, семян подсолнуха, крахмала, а также синтетич. водорастворимые клеи на основе метилакрилата. В США пробуют сушить кожу вымораживанием влаги. Применяется наклеивание лицевой поверхности жестких кож на алюминиевые плиты. Д. Горин

52475. **Получение стеаратов хрома и использование их в кожевенной промышленности. Мотина Т. И., Сучков В. Г.**, Легкая пром-сть, 1958, № 2, 26—28

Разработаны методы получения и применения растворимых в воде стеаратов хрома (комплексные соединения хлорного хрома со стеариновой к-той). Расчетное кол-во хлорного хрома растворяют в спирте, повышают основность спиртовым р-ром NaOH и нагревают некоторое время. Одновременно нагревают соответствующее кол-во спирт. р-ра стеариновой к-ты. Затем оба р-ра смешивают и снова нагревают. Обработка полученными соединениями хромовой, юфтевой и подошвенной кожи сообщает ей гидрофобные свойства, которые сохраняются после обработки кожи пылью. О. М.

52476. **Отделка кожи анилинового крашения. Муртфельд** (Anilinzurictung. Murtfeld O.), Leder, 1957, 8, № 10, 245—247. Diskuss., 250—252 (нем.)

Рассмотрены основные процессы отделки хромового опойка для верха обуви. Кол-во сырья, пригодного для произ-ва кожи анилинового крашения, очень ограничено. Поэтому был разработан способ нанесения на кожу искусств. мереи путем прессования или стягивания лица, что дает возможность увеличить кол-во шкур, пригодных для анилинового крашения. Для изготовления анилиновых кож без мереи применяют крашение пигментами, в результате чего получают кожу полуанилинового крашения, имеющую, однако, вид неаппретированного товара. Для покрытий анилиновой кожи применяют аппретуры с меньшим кол-вом пигментов, чем при обычном аппретировании, причем необходимо следить за тем, чтобы анилиновая окраска и цвет покрытия гармонировали друг с другом. Для повышения прочности покрытия на истирание применяют связующие в-ва. Подробно описаны способы жирования и лощения этих видов кожи и способ придания покрытиям водостойкости. В зависимости от требований прочности и других факторов наносят несколько слоев покрытий, сушку между нанесением последующих слоев рекомендуется проводить в мягких условиях с относительной влажностью воздуха 50%. Н. Флейснер

52477. **Наполнение подошвенных кож. Гастеллю, Жирофлье, Дежур** (Imprégnation du cuir a semelle. Gastellu Ch., Giroflier M., Desjours G.), Bull Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 12, 255—262 (франц.)

Подошвенные кожи растительного и хром-растительного методов дубления наполняли полиизобутиленом (оппаноль или вистанекс) при конц-ии 150 *г/л* в течение 24 час. Кожа поглощает от 7,7% до 12% импрегнирующего в-ва. Приведена схема аппарата для наполнения кож. Для наполнения применяли также другие в-ва и их смеси: полигликоль, полиизобутилен и парафин, полиизобутилен и минер. масло, вареное льняное масло и канифоль и т. д. После наполнения подошвенная кожа становится более водостойкой. Приведены результаты анализов по участкам чепрака кожи растительного и хром-растительного методов дубления. Д. Горин

52478. **Об обратимости двойного преломления коллагеновых волокон, выдубленных экстрактом сумаха. Кюнцель, Гратакос** (Über die Umkehr der Doppelbrechung der kollagenen Faser durch Gerbung mit Sumachextrakt. Küntzel A., Gratacos E.), Leder, 1958, 9, № 2, 25—28 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На обратимость двойного преломления выдубленных экстрактом сумаха коллагеновых волокон оказывает влияние только вымываемая часть дубителя. Невымываемый, связанный дубитель не обязательно должен быть из экстракта сумаха, он может быть любым другим растительным дубителем. Д. Горин

52479. **Исследование свойств кожи. Грасман** (Die Eigenschaften des Leders vom Standpunkt der Wissenschaft. Graßmann W.), Leder, 1958, 9, № 1, 1—5 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кожа обладает особенными, только ей присущими свойствами, и отличается от других материалов, благодаря структуре самой шкуры, состоящей из переплетения тончайших волокон. К характерным свойствам кожи относится пористость, намокаемость, влагоемкость, воздухопроницаемость, сопротивление разрыву и стойкость на изгиб. В задачу науки входит тщательное изучение этих и других особенностей кожи и улучшение ее качества путем разработки новых методов изготовления и испытания кожи. В частности, для снижения намокаемости предлагается отдельные волокна покрывать гидрофобной пленкой. Приведены также и другие направления в улучшении качества кожи. Д. Горин

52480. **Осмотическое давление водных растворов таннидов ели при разных температурах. Давыдов**

С. Т., Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т, 1957, 3, № 1, 40—56

Измерением осмотич. давления при т-рах 0°—60° изучена дисперсность частиц елового таннида (Т) в этом интервале т-р. С повышением т-ры величина частиц Т уменьшается. Наибольшая степень дезагрегации наблюдается при 20—45°. Выпадение осадка в процессе осмоса при пониженных конц-иях Т заканчивается при т-рах 0°—20° в первые 10—15 дней, при более высоких конц-иях — в 25—30 дней. При т-рах выше 40° осадок не образуется. Вычисления на основе осмометрич. измерений показали, что упругость пара над водн. р-рами Т ели при низких т-рах изменяется незначительно по сравнению с упругостью пара чистой воды. О. М.

52481. **Определение таннидов в коре черной мимозы и в экстрактах мимозы. Часть II. Статистическое сравнение официального (с применением гольевого порошка) и фотометрического методов анализа таннидов. Ру** (The estimation of tannins in black wattle barks and commercial «mimosa» extracts. Part II. Statistical comparison of the official hidepowder (shake) method and photometric methods of tannin analysis. Roux D. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 8, 275—286 (англ.)

Приведено статистич. сравнение результатов определения таннидов (Т) в одних и тех же р-рах экстракта методом УФ-спектрофотометрии и стандартным методом встряхивания с гольевым порошком. Результаты анализа этими методами 94 образцов коры дали незначительные отклонения и оказались хорошо воспроизводимыми. Стандартное отклонение ошибок между различными методами (±1,05) подтверждает тот факт, что наблюдаемые отклонения обусловлены главным образом различиями методик. Сравнительный анализ торгового дубильного экстракта обнаруживает высокую корреляцию между методами (0,977) и низкое стандартное отклонение (±0,63). Высокая корреляция для анализов коры, содержащей 20—40% Т, а также для анализов экстракта с 60—70% Т показывает, что существует общая согласованность между методами в широком диапазоне величин содержания Т. Стандартный метод встряхивания экстракта с гольевым порошком без ущерба может быть заменен методом УФ-спектрофотометрии при определении Т черной мимозы. Н. Ф.

52482. **Исследование произрастающих в Польше сумахов в качестве дубильного сырья. Зелинская** (Badanie wartości garbnikowych sumaków hodowanych w Polsce. Zielińska Regina), Dissert pharmac. PAN, 1957, 9, № 1, 35-41 (польск.; рез. русск., нем.)

Исследовано содержание таннидов (Т) в листьях *Rhus typhina* и скумпии *Rhus cotinus*, собранных в июле, августе и октябре. Установлено, что *R. typhina* и *R. cotinus* являются богатым источником Т (содержание Т соответственно 25,56 и 26,92%). Листья, собранные в октябре, содержат наибольшее кол-во Т. А. Вавилова

52483. **О содержании таннина в желудях, произрастающих в Корее. Ким Дин Се,** Чосон квахакквон тхонбо, Вестн. АН КНДР, 1957, № 4, 36—43 (кор.; рез. русск.)

В качестве сырья для произ-ва таннина (Т) были изучены желуди из различных мест страны. Максим. содержание Т составляет 5,55%, миним. 3,15%, а среднее 4,18%. При экстрагировании водой т-ра должна быть 60—70°, продолжительность 2—3 часа, число экстракций 2—3. При экстрагировании спиртом т-ра 60—70°, продолжительность 2 часа, число экстракций 2. О. М.

52484. **Желатина и клей. Уорд** (Gelatine and glue. Ward A. G.), Nature, 1958, 181, № 4608, 537—538 (англ.)

На собрании Британской ассоциации по исследованию желатины и клея были сделаны следующие доклады: 1) Химически определяемые основные компоненты желатины (Russell G.); 2) Соединительная ткань и ее связь с возрастом животного (Consden R., Brown P. H.); 3) Нежелатиновые примеси в желатине и клее (Leach A. A.) О. М.

52485. **О замачивании кости перед ее обесклеиванием. Хохлова З., Мерненко П.,** Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 52—53

Обводнение кости перед обесклеиванием повышает качество клея и извлечение его из кости. Обводнение рекомендуется проводить в р-ре $ZnSO_4$ и в суспензии MgO под гидравлич. давлением (центробежные насосы), что сокращает продолжительность операции. О. М.

52486. **Определение качества желатины. Кунео** (La determinazione della qualità del glutine. Cuneo R.), Selez. tecn. molit., 1957, 8, № 12, 67—68 (итал.)

52487. **Искусственная кожа для гонков. Сонкина Г. Ф., Зайончковский А. Д., Ябко Я. М.,** Легкая пром-сть, 1958, № 1, 26—27

Разработана методика произ-ва полноценного заменителя натуральной кожи для гонков. Для получения гоночной искусств. кожи (ИК) хлопковый прочес пропитывают пластифицированным поливинилхлоридом при высокой т-ре и под давлением. Образующийся материал разрезают на полоски, из которых формуют гонки. Для получения необходимой пористости и физ.-мех. свойств ИК обрабатывают р-рителями (смесью бензина и ацетона). О. М.

52488 К. **Химия и технология кожевенного производства. Изд. 3-е, расшир. и перераб. Штатер** (Gerbereichemie und Gerbereitechnologie 3. erw. und verb. Aufl Stather Fritz. Berlin, Akad.-Verl., 1957, XXVI, 948 S., ill., 88.— DM) (нем.)

52489 Д. **Характеристика аминокислотного состава фракций коллагена кожного покрова млекопитающих. Денисова А. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1958

52490 П. **Способ ускоренного жирового дубления кожи в производстве замши. Штрайт** (Procédé de chamoisage rapide à l'huile des cuirs et peaux. Sztrajt Borys). Франц. пат. 1120714, 11.07.56

Для ускоренного жирового дубления промягченного голья в произ-ве замши рекомендуется применять барабан диам. 2,5—3,0 *м* и длиной 1,2 *м*, в котором внутри по всей длине на равных расстояниях установлены 3 доски шириной 0,5 *м* перпендикулярно к боковой стенке. Барабан вращается со скоростью 10 об/мин. Через полую ось вдувается воздух, нагретый до 60°, со скоростью 80—120 *м³/час*. Для выхода отработанного воздуха предусмотрены отверстия в противоположной полой оси или в днище. 1—2 раза в сутки полуфабрикат орошается тресковым жиром или ворванью, имеющими высокое кислотное и йодн. числа. Процесс замшевого дубления заканчивается за 4—6 суток. З. Лебедева

52491 П. **Продукт конденсации щелочного лигнина с полифенолами. Липсиц** (Alkali lignin condensate with polyhydroxybenzene. Lipsitz Paul) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2758990, 14.08.56

Дубящий продукт конденсации натриевой соли щел. лигнина с полифенолом, содержащим 2—3 OH-группы в одном ароматич. ядре, получают при соотношениях 1—4 моля полифенола на 2 моля натриевой соли щел. лигнина (принятый мол. вес последнего 800—1000). Термин «щелочной» основан на методе выделения

(экстракции) лигнина из дерева или других целлюлозных сырых материалов при помощи соды. Натриевая соль щел. лигнина — аморфный, растворимый в воде порошок, содержащий ~ 2 атома Na на молекулу щел. лигнина. Конденсацию с полифенолом проводят при т-рах 100—180°. Можно применять резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол, оксигидрохинон и флороглюцин, а также смеси полифенолов, содержащие небольшие кол-ва одноатомного фенола. Лучшими являются продукты конденсации щел. лигнина с резорцином. Синтез может быть осуществлен в сухом состоянии или в водн. среде. Пример. Смесь 42 ч. щел. лигнина и 11 ч. резорцина помещают в стальную бомбу и нагревают при 130 ± 5° в течение 10 час. Темно-коричневый, хрупкий осадок отделяют, превращают в порошок и используют для дубления. Дубящие р-ры готовят растворением 6 ч. дубителя в 100 ч. воды и вращают в барабане при т-ре 40° в течение 12—16 час. При дублении этим синтаном получают светло-коричневую кожу хорошего качества, отличной полноты с т-рой сваривания 83°. П. Френкель

52492 П. **Экстрагирование животного клея в присутствии нерастворимого вещества основного характера.** Рапкин (Extraction of animal glue in presence of insoluble basic substance. Rapkin Edward) [Armour and Co.]. Пат. США 2740774, 3.04.56

Обработку клейдающего сырья производят к-той, образующей нерастворимые в воде соли с углекислым кальцием. Наиболее подходящей для этой цели к-той является щавелевая. Сырье золят обычным образом, затем обрабатывают р-ром HCl или другой сильной к-ты при pH 2—2,5. Отделяют сырье от р-ра к-ты (механически или промывкой водой) и обрабатывают р-ром щавелевой к-ты. Клей экстрагируют в присутствии диспергированной нерастворимой соли (напр., $CaCO_3$). Экстрагируемый клей служит диспергатором и способствует удержанию углекислого кальция во взвешенном состоянии. Вместо $CaCO_3$ можно применять карбонаты других щел.-зем. металлов, вместо щавелевой к-ты — другие к-ты, образующие нерастворимые соли с указанными карбонатами, напр., серную, фосфорную, лимонную и др. Пример. Мездру шкур крупного рогатого скота отмывают от соли, крови и других загрязнений, обрабатывают в течение 3—4 дней водн. р-ром кремнефтористого натрия в присутствии природных и вводимых грибковых культур при 37°. Обработанное сырье отделяют от жидкости обтеканием и погружают в разб. р-р H_2SO_3 с pH 2,0—2,5 на 4 суток при т-ре ~ 20°. Сливают жидкость и после непродолжительной промывки водой еще кислое сырье подвергают повторной экстракции водой, содержащей диспергированный $CaCO_3$. Избыток $CaCO_3$ и $CaSO_3$ удаляют центрифугированием, а р-р клея упаривают. И. Этингоф

52493 П. **Метод получения водорастворимого казеина.** Уо (Process for producing a water-soluble casein. Waugh David F.) [National Dairy Research Lab., Inc.]. Пат. США 2744891, 8.05.56

Метод состоит в том, что конц-ию ионов Ca^{2+} в молоке доводят до 0,05—0,1 *M* (лучше всего 0,06—0,08 *M*). Под действием Ca^{2+} происходит агрегация частиц казеина (I); pH молока должен быть 5,3—6,5. При нагревании до 60° происходит грануляция I и он может быть отделен от молока центрифугированием или фильтрованием. Для очистки I после первого центрифугирования его перемешивают в р-ре, содержащем 0,05 *M* ионов Ca^{2+} и 0,7% NaCl, и снова центрифугируют. Для удаления из I ионов Ca^{2+} его обрабатывают водн. р-ром соединений, образующих с Ca^{2+} нерастворимые осадки или слабо ионизирующие комплексы. Применяют оксалаты, карбонаты, ортофосфаты или соответствующие к-ты, а также этилендиаминтетрауксусную, лимонную, молочную и другие к-ты и их соли. Содержание ионов Ca^{2+} доводят такой обработкой до 0,2% от веса сухого I. Пример. Снятое молоко нагревают до 60° и немедленно добавляют 5 *M* р-ра $CaCl_2$ в кол-ве, необходимом для получения в р-ре 0,7 *M* ионов Ca^{2+}; pH молока 5,8. Молоко быстро охлаждают и центрифугируют при 6° в течение 30 мин. При этом весь I выделяется из молока. I гомогенизируют в смесителе с 1,5—2-кратным кол-вом воды в течение 1—2 мин. Добавляют оксалат калия. Через 1—2 мин. кальций удаляют и I переходит в р-р. Осадок удаляют фильтрованием. Дисперсию пропускают через колонку, содержащую смесь ионообменных смол (IR-45 и IRC-50 в соотношении 2 : 1 по объему), со скоростью 0,2 *мл/мин.* Вытекающий р-р имеет pH 6,5—6,6 и свободен от ионов растворимых солей. После сушки получают I, содержащий 0,05% Ca (от сухого веса I). 30%-ный р-р I после нагревания в течение нескольких минут при 100° не коагулирует. И. Этингоф

52494 П. **Производство искусственной кожи.** Ятани Синьити. Японск. пат. 447, 24.01.56

Доп. к пат. 1245, (см. 1958, 42090). На белый лист (толщиной 1 *мм*) сырой каучуковой смеси, не изменяющейся при 140°, накладывают второй лист (толщиной 0,3 *мм*) такой же смеси коричневого цвета и помещают под пресс, верхняя плита которого имеет рисунок крокодиловой кожи. При 140° (на верхней плите) и под давл. 70 *ат* листы вулканизуют и скрепляют. Можно применять большее кол-во каучуковых листов или листы из виниловых смол. А. Фрадкин

См. также: Строение и свойства коллагена и желатины 18986Бх, 19014Бх, 19021Бх. Строение и свойства неволокнистых белков 19004Бх. Растительные дубители 19489Бх, 19490Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

52495. **Высокополимеры. Химическая структура и физические свойства.** Мелвилл (High polymers. Chemical structure and physical behaviour. Melville H. W.), Rubber J. and Internat. Plast., 1958, 134, № 9, 323—324 (англ.)

Популярная статья.

52496. **Высокополимеры с новой молекулярной структурой.** Кодзира, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 10, 20—25 (японск.)

52497. **Исследование структуры и механизма деградации фиброина.** Хаяси, Ода (Hayashi Katsuya, Oda Junko), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 12, 751—753 (японск.)

52498. **Изменение инфракрасного спектра поглощения при замещении тяжелым изотопом водорода волокон найлона, шелка и хлопка.** Собуэ, Фукухара (Sobue Hiroshi, Fukuhara Setsuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 86—87 (японск.)

52499. **Исследование изотактического полипропилена методом инфракрасных спектров.** Покровский Е. И., Волькенштейн М. В., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 552—553

Изучены ИК-спектры поглощения в области 700—3000 $см^{-1}$ изотактич. полипропилена (I) при 20, 170° и фракции, извлеченной эфиром. В спектре кристаллич. I обнаружены интенсивные полосы 894 и 992 $см^{-1}$ и более слабые 810 и 839 $см^{-1}$, которые при нагревании I свыше 140—150° ослабляются, а при плавлении при 170° практически исчезают. Во фракции, извлеченной эфиром, полосы 894 и 992 $см^{-1}$ очень слабы. Зависимость пропускания в максимуме полосы в 992 $см^{-1}$ от т-ры имеет S-образную форму, характерную для плавления кристаллич. полимеров. Определялась степень кристалличности I по температурной зависимости интенсивности аморфной полосы 790 $см^{-1}$, которая сильно возрастает при плавлении. Эта полоса проявляется и в спектре извлеченной эфиром фракции I, который практически совпадает со спектром расплавленного I, за исключением области 800—850 $см^{-1}$. Сделана оценка степени кристалличности для трех образцов I путем сравнения оптич. плотностей в максимуме полосы 790 $см^{-1}$ при 20° и т-ре, превышающей т-ру плавления. Для трех исследованных образцов найдены следующие значения степени кристалличности: ~ 75, ~ 90 и ~ 100%.

Ю. Готлиб

52500. **Измерение поглощения в инфракрасной области веществ, моделирующих поливиниловый спирт.** **Нагаи, Саганэ** (**Nagai Eiichi, Sagane Norio**), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 2, 67—71 (японск.; рез. англ.)

Исследованы ИК-спектры 2,4-пентандиола и 2,4,6-гептантриола в массе и в р-рах CS_2. Авторы считают, что полоса 8,70 μ, появляющаяся в разб. р-рах указанных в-в, характерна для растянутых углеродных цепей, и поэтому ее появление в спектре полимера указывает на его кристалличность.

Из резюме авторов

52501. **Дисперсия оптического вращения α-спирали.** **Фитс, Кирквуд** (The optical rotatory dispersion of the α-helix. **Fitts Donald D., Kirkwood John G.**), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, 43, № 12, 1046—1052 (англ.)

На основе комбинации моделей Моффитта и авторов (РЖХим, 1956, 77331; 1958, 34851) для α-спиральных полипептидных цепочек и с помощью теории поляризуемости рассчитана дисперсия оптич. вращения для р-ров таких цепочек. Эффективное мол. вращение $[m'] = (3/n_\nu^2 + 2)[\alpha]M/100$ (n_ν — показатель преломления р-ра для плоскополяризованного падающего света частоты ν, $[\alpha]$ — уд. вращение, M — средний мол. вес. аминокислотного остатка) можно выразить ф-лой $[m'] = 280{,}0\pi^2 N_0 \cdot c^2\nu^2 g^{(0)}$, где N_0 — число Авогадро, а c — скорость света. Показано, что параметр $g^{(0)}$ представляет собой сумму трех членов: $g_1^{(0)}$ $g_2^{(0)}$ и $g_3^{(0)}$. Член $g_1^{(0)}$ обусловлен взаимодействием электронных $N - V_1$ и $N - V_2$ переходов в NCO-группах. Член $g_2^{(0)}$, соответствующий простой ф-ле Друде, обусловлен взаимодействием указанных двух частных переходов с другими электронными переходами в спиральной цепи. Третий член $g_3^{(0)}$ обусловлен взаимодействием всех прочих переходов между собой. Так как частоты поглощения этих переходов расположены далеко за пределами видимого спектра, $g_3^{(0)} \approx \mathrm{const}$. В свою очередь, член $g_0^{(2)}$ распадается на два, соответствующих $N - V_1$ и $N - V_2$ переходам и различающихся по знаку. Типичная для α-спирали аномальная дисперсия является следствием большой величины отрицательной Друдевской составляющей, полное доминирование которой предотвращается положительной частью $g_0^{(2)}$ и $g_1^{(0)}$. При расчетах $[m']$ авторы пользуются координатами Паулинга и Кори для α-спирали и получают весьма удовлетворительное согласие теоретич. и эксперим. значений.

С. Френкель

52502. **Рассеяние света высокомолекулярной жидкостью и эффект исключения объема.** **Ямакава**, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 104, 55—56 (японск.)

52503. **Рассеяние света раствором цепных макромолекул в хорошем растворителе.** **Бенуа** (La diffusion de la lumière par des macromolécules en chaînes en solution dans un bon solvant. **Benoit Henri**), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2244—2247 (франц.)

Уравнение Дебая, связывающее угловую функцию рассеяния $P(\Theta)$ с размерами гауссовых мол. клубков, распространено на случай, когда имеются объемные эффекты. При этом делается допущение, что, хотя средний квадрат расстояния между концами цепочки $\overline{l_p^2}$ уже не пропорционален кол-ву N статистич. элементов, распределение расстояний между двумя произвольно выбранными элементами все же подчиняется гауссовой статистике. Тогда, если N велико, $P(\Theta) = 2N^{-2}\int_0 \cdot (N - p)\exp(-\overline{h^2 l^2{}_p}/6)\,dp$, где p — степень полимеризации, а $h = (4\pi/\lambda)\sin\Theta/2$. Этот интеграл может быть выражен в виде разности двух неполных гамма-функций, что позволяет рассчитать его приближенные значения при больших N (или p). Производя обычное построение $P^{-1}(\Theta)$ в функции $\sin^2\Theta/2$, можно убедиться, что при наличии объемных эффектов, т. е. когда $l_p^2 \sim N^{\mu}$ с $\mu > 1$, эта кривая стремится уже не к асимптоте, а к некоторой асимптотич. кривой, ур-ние которой однозначно определяется N и μ. Таким образом, по эксперим. $P(\Theta)$ можно определить μ: для этого достаточно произвести построение $\lg P(\Theta)$ в функции $\lg \sin^2\Theta/2$; при больших Θ точки должны лечь на прямую с наклоном 1/μ. Можно показать, что это свойство $P(\Theta)$ не зависит от полидисперсности. После того, как μ определено, построение $P^{-1}(\Theta)$ в функции $(\sin^2\Theta/2)^{1/\mu}$ позволяет получить в точности тот же результат, что и для гауссовых цепей (т. е. среднеквадратичный радиус вращения). Предложенный метод исследования негауссовых цепей представляется более удобным и быстрым, нежели измерения характеристич. вязкости в функции от мол. веса.

С. Френкель

52504. **Некоторые термодинамические свойства системы полибутадиен — бензол и полиизобутилен — бензол.** **Джессуп** (Some thermodynamic properties of the systems polybutadiene-benzene and polyisobutene-benzene. **Jessup R. S.**), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1958, 60, № 1, 47—53 (англ.)

При 26,9° определены плотности р-ров полиизобутилена (I) в бензоле при конц-иях 0—10 вес. % и относительная упругость паров бензола над р-рами I и полибутадиена (II) при 0—50 вес. % бензола. Из полученных данных вычислены кажущиеся уд. объемы I в р-ре; показано, что изменение объема при растворении 1 *г* I в бесконечно большом кол-ве бензола соответствует теплоте смешения 2 *кал/моль*. Изменение парц. уд. объема р-рителя в р-ре соответствует парц. мол. теплоте разбавления $\sim 0{,}25$ *кал/моль* бензола. Из данных по упругости паров вычислены активности р-рителя и параметр μ ур-ния Флори — Хаггинса. Изменение параметра μ с объемной долей р-рителя v_1 показывает, что давление паров в исследованных системах не может быть описано упомянутым ур-нием. Для системы II — бензол найдено: $\ln a_1 = \ln v_1 + v_2 + 0{,}27v_2^2 + 0{,}06v_2^3$, для системы I — бензол: $\ln a_1 = \ln v_1 + (1 - {}^1/m)v_2 + 0{,}50v_2^2 + 0{,}388v_2^3 + 0{,}184v_2^n$, где a_1 — активность р-рителя, v_2 — объемная доля полимера в р-ре и m — отношение мол. объемов полимера и р-рителя.

Ю. Л.

52505. **Плотность упаковки полимеров и изменение объема при их растворении.** **Тагер А. А., Смирнова А., Сысуева Н.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 135—138

Определены уд. веса р-ров полистирола в этилбензоле, полиизобутилена в *н*-гептане и сополимеров бута-

диена и стирола в бензоле. На основании сопоставления с объемами р-ров, вычисленными в предположении об аддитивности объемов компонентов, показано, что при растворении полистирола наблюдается заметное отклонение от аддитивности объемов в сторону уменьшения, а при растворении полиизобутилена оно очень мало. Полученные результаты связываются с различиями в плотности упаковки молекул полимеров.

Ю. Липатов

52506. **Фазовое равновесие в системах, содержащих полимер. V. Фазовое равновесие в тройной системе ацетон — вода — поливинилацетат.** **Накадзима, Огава, Сакурада** (Nakajima Akio, Ogawa Akihiro, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 151, 596—601 (японск.; рез. англ.)

В системе ацетон $+H_2O+$линейный поливинилацетат определены граничные составы перед разделением фаз и состав двух равновесных фаз при различных конц-иях полимера при 30°. Часть IV см. РЖХим, 1958, 45484.

Из резюме авторов

52507. **Исследование оптической анизотропии цепных макромолекул: влияние длины цепей и влияние внутреннего поля.** **Вейлль** (Étude de l'anisotropie optique des molécules en chaîne: effet de la longueur des chaînes et effet de champ interne. Weill Gilbert), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 272-274 (франц.)

Исследование зависимости приведенной интенсивности горизонтально поляризованной компоненты рассеянного света H_v/c от мол. веса M растворенного полимера позволяет установить предельное кол-во элементов цепи, ниже которого она перестает быть гауссовой. Для полистирола, полученного полимеризацией в р-ре CCl_4, производились определения M и H_v/c по светорассеянию в бензоле. Всякая зависимость H_v/c от M исчезает при степенях полимеризации $\geqslant 30$. Этим и устанавливается предел «гауссовости». Очевидно, этот предел может служить колич. мерой жесткости мол. цепочек. Известно, что H_v зависит как от собственной анизотропии, так и от анизотропии формы (влияния внутреннего поля) макромолекул. Эта составляющая полной анизотропии исследовалась методом вариации показателя преломления р-рителя (n_0). Для полистирола H_v/c растет с n_0 гораздо быстрее, чем для малых молекул (стирол. тетралин). Очевидно, этот результат объясняется отрицательными значениями полной анизотропии и анизотропии структуры полистирола (РЖХим, 1957, 66300), тогда как анизотропия формы положительна. Поэтому по мере приближения n_0 к собственному показателю преломления полистирола ($\sim 1{,}6$) полная анизотропия быстро падает и H_v/c растет.

С. Френкель

52508. **Новые сведения об ориентации двойного лучепреломления в потоке растворов полимеров.** **Фрисман Э. В.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 72—74

Двулучепреломление в потоке р-ра полимера Δn определяется как собственной анизотропией, так и анизотропией формы, которые по-разному зависят от градиента скорости потока g. Для полистирола в диоксане ранее было найдено (РЖХим, 1956, 61704; 1958, 23672), что собственная анизотропия имеет отрицательный знак. Исследование зависимости Δn от g показало, что в области малых g и малых конц-ий C Δn положительно и возрастает с ростом C, а далее уменьшается и меняет знак. В области больших g положительное Δn меняет знак при тем большем g, чем меньше C. Изменение знака Δn с ростом g объясняется неодинаковой зависимостью собственной анизотропии и анизотропии формы от деформации молекулы. Для конц-ий, где Δn положительно, зависимость угла ориентации двулучепреломления α от g имеет нормальный вид и при $g \to 0$, $\alpha = 45°$. В области g, где положительное $\Delta n \to 0$, α становится отрицательным и стремится к значению $-45°$, а затем скачком меняет знак, и зависимость α от g приобретает нормальную форму. Таким образом, при том g, где $\Delta n = 0$, $\alpha = \pm 45°$; обычно при $g \to 0$ $\Delta n \to 0$ и $\alpha \to 45°$. В данном случае $g \neq 0$. Следовательно, α зависит не только от гидродинамич. поведения р-ра, но и от его оптич. свойств. С ростом g геометрич. ориентация всегда возрастает, оптич. ориентация растет с g в области, где $\Delta n < 0$ или $\Delta n > 0$. Там же, где собственная анизотропия и анизотропия формы почти равны, оптич. анизотропия уменьшается и $\alpha = 45°$ при таком g, где $\Delta n = 0$.

Ю. Липатов

52509. **О методе графического представления экспериментальных данных, получаемых при исследовании эффекта Максвелла в растворах высокополимеров.** **Лере** (Sur une représentation des données expérimentales fournies par l'étude de l'effet Maxwell des solutions de hauts polymères. Leray Joseph), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 107—110 (франц.)

Предлагается вместо обычного графика χ (угол экстинкции) — G (градиент скорости) откладывать величину τ_0/Φ, где $\tau_0 = G\eta_0$ (η_0 — вязкость р-рителя), $\Phi = (\pi/4) - \chi$, в функции от τ_0. При этом на графиках получаются прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезок, равный $\eta_0/\mathrm{tg}\alpha$ (α — угол наклона касательной к кривой $\chi(G)$ при $G = 0$). Анализ ряда литературных данных позволяет выявить на новых графиках особенности (изломы) при некоторых крит. τ_0. Эти особенности не связаны с турбулентностью, так как в ряде случаев излом расположен в ламинарной области. Наклон прямых, равный $1/\Phi_\infty$, позволяет определить $\lim\chi$ при $G \to \infty$. При этом оказывается, что этот предел для цепных молекул не обязательно равен $\pi/4$ и только при очень больших мол. весах $(\chi)_{G\to\infty} = \pi/4$, независимо от конц-ии.

С. Френкель

52510. **Определение молекулярного веса этилцеллюлозы методом дисперсии диэлектрической постоянной в растворах в диоксане.** **Шерер, Хокинс, Леви** (Molecular weight of ethyl cellulose by dielectric dispersion of solutions in dioxane. Scherer Philip C., Hawkins M. C., Levi D. W.), J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 129—134 (англ.; рез. франц., нем.)

Показано, что путем изучения дисперсии диэлектрич. постоянной в разб. р-рах этилцеллюлозы (I) в диоксане с использованием дифференциальной мостичной схемы в области 200—300 *кц* можно определить крит. частоту ν_c, соответствующую 0,5 дисперсии и связанную с приведенной вязкостью этих р-ров $[\eta]$ соотношением $\lg 100[\eta] = 2{,}97 - 0{,}59 \lg \nu_c$. Настоящая зависимость может быть использована для быстрого определения мол. веса I.

Н. Платэ

52511. **Вискозиметрическое определение средних степеней полимеризации и их изменений при термическом распаде для различных типов альгинатов.** **Лангмак** (Die viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen Alginattypen und deren Veränderung beim thermischen Abbau. Langmaack L.), Kolloid-Z., 1958, 156, № 1, 32—34 (нем.)

Средние мол. веса M трех альгинатов Na различного происхождения определялись по характеристич. вязкости в водн. р-ре по ф-ле Доннана и Роза (Donnan F. G., Rose R. C., Canad. J. Res., 1950, 28, 105). Несмотря на видовые различия водорослей, из которых были получены альгинаты, во всех случаях получены практически одинаковые значения $\overline{M}$ (соответственно 75 400, 73 600 и 73 600). Альгинаты весьма термостабильны: при выдерживании их р-ров в течение нескольких часов при 60° $\overline{M}$ падает в худшем случае до 63 800.

Уменьшение $\overline{M}$ вдвое достигается лишь при кипячении р-ров в течение 8 час. С. Френкель

52512. **Определение характеристической вязкости из экспериментальных данных по вязкости.** **Абади-Мёумерт, Эллефсен** (The determination of the limiting viscosity number from experimental viscosity-data. Abadie-Maumert F. A., Ellefsen Ø.), Norsk skogind., 1957, 11, № 12, 540—551 (англ.; рез. норв.)

Дан обзор существующих ур-ний и методов определения характеристич. вязкости по данным о вязкости р-ров полимеров. Обсуждены области применимости ур-ний и сопоставлены результаты определений характеристич. вязкости по разным ф-лам. Библ. 60 назв. Ю. Липатов

52513. **Характеристические вязкости производных целлюлозы.** **Флори, Сперр, Карпентер** (Intrinsic viscosities of cellulose derivatives. Flory P. J., Spurr O. K., Jr, Carpenter D. K.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 231—240 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены характеристич. вязкости [η] фракций ацетата целлюлозы со степенью замещения 2,86 и 3,00 в разных р-рителях и при разных т-рах. Обнаружен большой отрицательный температурный коэф. [η]; значение $d\ln[\eta]/dT$ одинаково для различных производных целлюлозы и р-рителей и равно $0{,}66—0{,}8 \cdot 10^{-2}$. Большое значение температурного коэф. характеризует жесткость цепи целлюлозы. Изменение [η] с т-рой обсуждено на основе ур-ния Флори $[\eta] = \Phi(\overline{r_0^2}/M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3$, где $\overline{r_0^2}$ — невозмущенное среднеквадратичное расстояние и α — линейное расширение цепи, обусловленное объемными эффектами. Показано, что величина $d\ln\alpha^3/dT$ имеет положительное значение и много меньше, чем $d\ln[\eta]/dT$; следовательно, уменьшение [η] с т-рой отражает быстрое уменьшение с т-рой величины $\overline{r_0^2}/M$. Обсуждено также изменение температурного коэф. [η] с изменением мол. веса. Данные по влиянию р-рителя на [η] показывают, что изменение [η] обусловлено, в первую очередь, изменениями $\overline{r_0^2}/M$, т. е. изменениями гибкости цепи за счет взаимодействия с р-рителем. Это поведение противоположно наблюдаемому для других полимеров, у которых $\overline{r_0^2}/M$ не зависит от природы р-рителя и незначительно изменяется с т-рой и для которых влияние р-рителя на [η] определяется в основном изменениями α^3. Ю. Липатов

52514. **К вопросу об уточненном (нелинейном) уравнении для определения характеристической вязкости полимеров.** **Роскин Е. С.**, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1957, № 9, 277—279

Для определения [η] по значениям приведенной вязкости $[\eta]_1 = \eta_{1\,уд}/C_1$ и $[\eta]_2 = \eta_{2\,уд}/C_2$ для двух конц-ий C_1 и C_2 предложено ур-ние $[\eta] = \{(\alpha[\eta]_2^{1/n} - [\eta]_1^{1/n}/(\alpha - 1)\}^n$(1), где $\alpha = C_1/C_2$ и n — целое число. Величину n выбирают опытно-расчетным путем для каждой системы так, чтобы расхождение для [η] при разных исходных конц-иях не превышало 1%. Для системы полиакрилонитрил-диметилформамид ур-ние (1) с $n = 9$ или 10 дает правильные значения [η] в диапозоне конц-ий до 2—4%. И. Слоним

52515. **Динамика цепных молекул в разбавленных растворах со специальным учетом неньютоновской вязкости.** **Серф** (Dynamics of chain molecules in dilute solutions, with special reference to non-Newtonian viscosity. Cerf Roger), Nature, 1958, 181, № 4608, 558—559 (англ.)

Показано удовлетворительное совпадение зависимостей отношения характеристич. вязкостей при конечном и нулевом градиенте скорости сдвига от значения последнего, вычисленных согласно теории автора (РЖХим, 1958, 34886) и данным Голуба (РЖХим, 1957, 1117) для р-ров полиизопрена. Ю. Липатов

52516. **Диффузия аллилхлорида в поливинилацетат. Часть I. Установившееся состояние проникания. Часть II. Переходное состояние проникания.** **Мирс** (Diffusion of allyl chloride in polyvinyl acetate. Part I. The steady state of permeation. Part II. The transient state of permeation. Meares P.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 391—404; 405—418 (англ.; рез. франц., нем.)

I. Измерена скорость диффузии паров аллилхлорида (I) через мембраны из поливинилацетата толщиной 0,03 и 0,13 *мм* при т-ре 30° и давлении паров I 3—200 *мм* рт. ст. Скорость проникания измерялась по увеличению давления во времени dp/dt за мембраной. Рассчитанные по скорости проникания I через пленку в установившемся состоянии процесса величины интегрального $\overline{D}$, дифференциального и характеристич. [D] коэф. диффузии возрастают с конц-ией I в полимере C_g. В изученном интервале C_g до 0,085 *г* I на *г* полимера зависимость $\lg\overline{D} - C_g$ близка к линейной; экстраполированное к $C_g = 0$ значение $\overline{D}$ совпадает с величиной, полученной из измерений кинетики сорбции (РЖХим, 1955, 18505). Однако при конечных C_g расчет для установившегося состояния дает значения $\overline{D}$ в ~ 3 раза большие, чем определенные по кинетике сорбции. Авторы объясняют это расхождение тем, что при измерении проникания полимер успевает набухнуть, напряжения в мембране, возникающие в начальный момент, рассасываются, и диффузия молекул I облегчается. С помощью ур-ний теории подвижности сегментов Бьюка (РЖХим, 1954, 49594) автор рассчитал зависимость [D] от объемной доли I в пленке в предположении, что величина [D] пропорциональна частоте перескоков. Рассчитанные величины удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

II. Изучены переходные состояния процесса проникания I через мембрану, соответствующие началу проникания или изменению конц-ии C_I паров I перед мембраной. Показано, что изменение скорости проникания dp/dt при увеличении C_I происходит в 3 стадии: 1) в первый момент dp/dt почти мгновенно возрастает, 2) в течение времени от нескольких минут до нескольких часов dp/dt падает почти до исходной величины и 3) затем медленно увеличивается до нового равновесного значения. Величины времени запаздывания θ значительно больше, чем рассчитанные по теории Фриша (РЖХим, 1957, 53832); расхождение между теоретич. и эксперим. θ особенно велико при малых C_I и для мембран большой толщины. Автор объясняет столь сложное изменение скорости проникания со временем влиянием набухания пленки на $\overline{D}$. При соприкосновении с парами I наружный слой мембраны быстро набухает, расширяется и вызывает сильные напряжения в пленке полимера, что ведет к скачкообразному увеличению $\overline{D}$. Во 2-й стадии происходит релаксация напряжений и $\overline{D}$ уменьшается. Релаксационный характер процесса подтверждается S-образной формой кривой зависимости dp/dt от $\lg t$; время релаксации для тонкой пленки ~ 25 мин. В 3-й стадии набухает уже вся мембрана и проникновение I ускоряется. Последовательные опыты с одной и той же мембраной дают все бóльшие величины $\overline{D}$; по-видимому, происходит ориентация макромолекул поливинилацетата параллельно плоскости пленки. И. Слоним

52517. Изучение сорбции влаги полимерами. I. Влияние кристалличности. Валентайн (Studies on the sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity. Valentine L.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 313—333 (англ.; рез. франц., нем.)

На основании литературных данных обсуждается связь между сорбцией влаги полимерами и их кристаллич. структурой; в основе обсуждения лежит положение о непроницаемости кристаллич. областей полимера для паров воды. Степень кристалличности полимера может быть определена путем сравнения сорбции влаги кристаллич. полимером и тем же полимером в аморфном состоянии. Рассмотрены методы определения сорбции влаги аморфными областями кристаллич. полимеров: определение сорбции образцами различной степени кристалличности с последующей экстраполяцией полученных данных к нулевой степени кристалличности и определение сорбции некоторых простых реагентов, которые могут проникать только в аморфные области, напр. D_2O. Связь между способностью к поглощению таких реагентов и сорбцией влаги экстраполируется к 100%-ному поглощению реагента. Другим методом определения сорбции является исследование связи между сорбционной способностью сополимера, полученного путем конверсии частично кристаллич. гомополимера в сополимер, и составом сополимера; этот метод также основан на экстраполяции данных по сорбции к полностью аморфному гомополимеру. Приложение указанных методов проиллюстрировано на примере ряда полимеров, в частности целлюлозы и ее производных, поливинилового спирта, шерсти и др. Ю. Липатов

52518. Исследование набухания поливинилового спирта. IX. Набухание пленок, приготовленных из двух типов поливинилового спирта с различной степенью полимеризации. Сонэ, Сакурада (Sone Yasuo, Sakurada Jchiro). Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 145, 235—238 (японск.; рез. англ.)

Получены фракции полинивилового спирта со степенью полимеризации 140—3370. Приготовленные из р-ра смесей фракций в воде пленки были высушены и подвергнуты термообработке. В случае, если т-ра термообработки и содержание низкомолекулярной фракции невысоки, низкомолекулярная часть растворяется при набухании и степень набухания определяется высокомолекулярной фракцией. При данной средней степени полимеризации гетерогенность образца не оказывает значительного влияния на его набухание. Ч. VIII см. РЖХим, 1958, 42111. Резюме авторов

52519. Простой (золь — гель)-анализ, применимый к некоторым системам. Сканлан, Уотсон (A simple sol-gel analysis applicable to some important systems. Scanlan J., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 559—560 (англ.)

Предложен простой метод анализа состава полимерных систем, содержащих гель- и золь-фракции. На основе обычных в подобных задачах допущений (Flory P. J., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3083, 3091, 3096) рассматривается три- и тетрафункциональное разветвление цепочек. Показано, что в первом случае гель-точке соответствует отношение полного кол-ва точек ответвления в системе к кол-ву исходных цепочек $x = 1/3$, а во втором $x = 1/4$. С. Френкель

52520. Поликристаллическая структура и механические свойства твердых высокополимеров. 1—3. Сато, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 106, 70-100 (японск.)

52521. Измерения ширины линий резонанса ядерных спинов для полиэтилена. Коллинс (Nuclear spin resonance line width measurements of polyethylene. Collins R. L.), J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 67—73 (англ.; рез. франц., нем.)

Спектр резонанса протонных спинов полиэтилена (I) состоит из двух перекрывающихся линий. Узкая линия приписывается аморфной, а широкая — кристаллич. фазе. Ширина ΔH узкой линии измерялась при т-рах 25—130° для образцов I Алатон 10, Алатон 14, DYNH и Марлекс 50. Показано, что ΔH уменьшается с ростом т-ры T. Эти результаты интерпретируются на основе теории, предсказывающей сужение резонансных линий за счет увеличения подвижности цепочек и пропорциональность $T \Delta H$ вязкости I. Показано, что зависимость $\lg T \Delta H$ от $1/T$ линейна для Марлекса 50 и искривляется (книзу) в остальных случаях. Очевидно, линейность обусловлена отсутствием разветвлений; из наклона прямой находится энергия активации $E = 8200$ *кал/моль*. Искривления в прочих случаях связаны с большой степенью разветвленности, вызывающей изменение состава аморфной фазы при охлаждении. В пределах этих кривых кажущиеся значения E убывают с 11 800 *кал/моль* при 130° до 4900 *кал/моль* при 25°. С. Френкель

52522. Рентгенограмма сополимера винилиденцианида и винилацетата. Янко, Хоторн, Борн (X-ray diffraction pattern of a vinylidene cyanide/vinyl acetate copolymer. Yanko John A., Hawthorne Anthony, Born John W.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 145—147 (англ.; рез. франц., нем.)

Рентгенограмма растянутой в 3 раза при 145° пленки сополимера винилиденцианида и винилацетата, полученной из р-ра в нитрометане, свидетельствует о возникновении некоторой ориентации в направлении растяжения. Вычисленное расстояние между цепями составляет 5,86 А. Высокая степень неупорядоченности вдоль оси волокна может обусловливаться наличием асимметрич. С-атомов, а также нарушением идентичности сочетания мономерных звеньев. Растяжение при комнатной т-ре пленки, нагретой до 187 и 220°, дает аморфную диаграмму. О. Ив

52523. Рентгеновское изучение некоторых сополимеров винилиденхлорида и акрилонитрила. Гремийон, Буле (An X-ray study of some vinylidene chloride — acrylonitrile copolymers. Gremillion Alcuin F., Boulet Ernabelle), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 94—96 (англ.)

Рентгеновским методом исследованы аморфные сополимеры винилиденхлорида и акрилонитрила (АН) в виде порошка и пленок, отлитых из 20%-ных р-ров в тетрагидрофуране, диоксане и метилэтилкетоне. С увеличением содержания АН от 0 до 40% число диффузных максимумов на рентгенограмме уменьшается. Исчезает внешнее кольцо, характерное для поливинилиденхлорида и при увеличении содержания АН до 15% — четвертое гало. Рассмотрено влияние р-рителя, его природы и условий тепловой обработки при отливке пленок на структурные характеристики смол. Для всех пленок характерно исчезновение рассеяния при малых углах и отсутствие на рентгенограммах под большими углами третьего гало, что связано, по-видимому, с исчезновением упорядоченных областей, первоначально присутствовавших в исходных смолах. О. Ив

52524. Исследование тонкой структуры целлюлозы рентгеновским методом. Собуэ, Минато (Sobue Hiroshi, Minato Hiroshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 327—331 (японск.)

52525. Зависимость скорости роста сферолитов фракционированного полиэтиленадипата от температуры и молекулярного веса. Такаянаги, Ямасита, Саэки (Takayanagi Motowo, Yamashita Tatsuya, Saeki Yasuharu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 299—306 (японск.)

52526. Кристалличность и ориентация в силиконовом каучуке. I. Рентгеновское исследование. Олберг, Александер, Уоррик. II. Физические измерения. Уоррик (Crystallinity and orientation in silicone rubber. I. X-ray studies. Ohlberg Stanley M., Alexander Leroy E., Warrick E. L. II. Physical measurements. Warrick E. L.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 1—17; 19—38 (англ.; рез. франц., нем.)

I. Рентгенографически исследована мол. ориентация и кристалличность вулканизованного при комнатной т-ре и содержащего 17 об.% кремнезема диметилполисилоксана в растянутом и нерастянутом состоянии в интервале т-р 25—80°. Описание аппаратуры и методики работы (см. РЖХим, 1955, 39757). Из наблюдений азимутального распределения интенсивностей растянутого в 6,15 раза силиконового каучука (СК) при 25° определено распределение мол. ориентации в аморфном состоянии. Рентгенограмма нерастянутого образца при —50° по существу не отличается от полученной при 25°. Характерные для беспорядочно ориентированного поликристаллич. материала отражения появляются при т-ре —60°; содержание кристаллич. фракции, вычисленное по методу, разработанному для НК, составляет 0,42 и достигает 0,59 при —80°. При вычислении кол-ва кристаллич. фракции в растянутых образцах эластомера учитывалась степень предпочтительной ориентации мол. цепей $f_c = \sum_{\varphi=0^\circ}^{90^\circ} N(\varphi) f_c(\varphi) / \sum_{\varphi=0^\circ}^{90^\circ} N(\varphi)$, где $N(\varphi)$ — распределение мол. ориентации и $f_c(\varphi)$ — доля ориентированных цепей, кристаллизующихся при угле ориентации φ. Для растянутого в 6,3 раза при т-ре —60° СК $f_c = 0{,}42$, как и для нерастянутого образца, но распределение ориентации цепей иное. С увеличением степени деформации т-ра кристаллизации возрастает и мол. ориентация кристаллитов в направлении растяжения становится более совершенной. Кол-во кристаллич. фазы возрастает с понижением т-ры и ниже —60°, по-видимому, не зависит от степени растяжения.

II. Дилатометрич. измерения плотности вулканизованного при комнатной т-ре диметилполисилоксанового каучука, содержащего 17 об.% кремнезема, показывают, что кристаллизация образца, растянутого на 200%, начинается при более высокой т-ре (—35°), чем нерастянутого (от —54 до —56°). Для выяснения влияния т-ры и кристаллизации на напряжение при постоянном удлинении α (1,5—9) образцы подвергались предварительной релаксации при комнатной т-ре. Полученные кривые напряжения — т-ра характеризуются инверсией напряжения при α = 1,5 и смещением точки начала кристаллизации в область более высоких т-р с увеличением α; наклон кривой ниже точки перегиба обратно пропорционален α, т. е. увеличение напряжения тем больше в данном интервале т-р, чем меньше α. Наблюдаемый при низких т-рах рост напряжения рассматривается автором как следствие процесса кристаллизации. В отличие от НК при кристаллизации силиконового каучука кристаллиты сохраняют исходную ориентацию аморфных сегментов мол. цепей, поэтому релаксации напряжения не происходит и сжатие объема при фазовом переходе будет вызывать рост напряжения. Это различие в кристаллизации может быть обусловлено большей подвижностью сегментов цепи в сравнительно низковязком силиконовом каучуке. Изотермич. кривые растяжения в интервале т-р от +25 до —30° для наполненного и ненаполненного каучуков показывают термоэластич. инверсию при удлинении 2,25 против 1,1 для НК. Показано влияние кристаллизации на обычную диаграмму растяжения при различных т-рах. О. Ив

52527. Ориентация волокон поливинилового спирта при вытягивании. Кобаяси (Kobayashi Yasuji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 343—346 (японск.)

52528. Исследование ориентации в высокополимерах. III. Влияние ориентации на температуры стеклования аморфных полимеров. Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 131—134 (рез. англ.)

Изучены т-ры размягчения (ТР) ориентированных и неориентированных пленок из полистирола (I) и полиметилметакрилата (II). Показано, что в случае I ТР ориентированных образцов выше, чем неориентированных, несмотря на наличие в пленках больших внутренних напряжений. В случае II ТР ориентированных образцов ниже, чем у изотропных. Полученные результаты авторы объясняют разным характером стеклования: в случае I оно связано с обеднением конфигурационного набора при ориентации, в случае II с разрыхлением упаковки и образованием связей между полярными группами полимера. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 23246. Н. Платэ

52529. Теория явлений релаксации объема в аморфных линейных полимерах. II. Накада (Nakada Osamu), Буссэрон кэнкю, 1957, 2, № 2, (III), 209—223 (японск.)

Развивается мол. теория явлений релаксации объема аморфных линейных полимеров, основанная на рассмотрении внутрицепной релаксации. Теория предсказывает характеристич. дисперсию динамич. модуля всестороннего сжатия в той же области времен, что и для динамич. модуля сдвига. Часть I см. РЖФиз, 1958, 863. Из резюме автора

52530. Вязко-эластические свойства некоторых сшитых полимеров. Токита, Канамару (Viscoelasticity of some crosslinked polymers. Tokita Noboru, Kanamaru Kisou), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 255—267 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы вязко-эластические свойства волокон вискозного шелка со степенью кристалличности 60% и ацетатного шелка с содержанием 54% ацетильных групп; молекулы полимеров были сшиты с образованием длинных поперечных связей; в качестве сшивающих агентов были использованы тетраметилен-*бис*-этиленмочевина и тетраметилендиизоцианат. Полученные сшитые образцы различались по степени сшитости, определенной по ф-ле $N \cdot 10^{-2} = 28/(162Z + 113)$, где N — весовой процент связанного азота, Z — среднее число глюкозидных групп между узлами, 162, 28 и 113 — соответственно мол. вес глюкозидной группы, половина кол-ва азота, содержащегося в одном моле сшивающего агента и половина его мол. веса. Число глюкозидных групп между узлами в аморфных областях определялось из соотношения $Z^* = Z \cdot$ (1—степень кристалличности/100). Для полученных образцов были определены динамич. модуль E' и внутреннее трение Q^{-1}; из зависимости последнего от т-ры определена кажущаяся энергия активации релаксации ΔU. Полученные данные показывают, что при сшивании агентами, молекула которых имеет большие размеры, в начальной стадии сшивания происходит уменьшение E' и ΔU; это объясняется уменьшением помех движению сегментов за счет увеличения расстояний между молекулами при введении сшивающего агента. Напр., если значения ΔU и E' для несшитой вискозы составляют 230 *ккал/моль* и $2{,}0 \cdot 10^{11}$ *дн/см*^{2}, то с увеличением степени сшитости они достигают миним. значения 95 *ккал/моль* и $0{,}9 \cdot 10^{11}$ *дн/см*^{2} при кол-ве связанного азота 0,73% и Z = 9—13. При дальнейшем сшивании величины E' и ΔU возрастают. Показано, что сорбция волокном воды приводит к значительному уменьшению энергии

активации за счет пластифицирующих свойств воды; при относительной влажности 80, 66 и 55% ΔU составляет соответственно 90, 200 и 210 *ккал/моль*. Ю. Л.

52531. **Исследование вязко-эластических свойств кристаллических полимеров с помощью ультразвука. Маеда** (Maeda Yo), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 149, 442—447 (японск.; рез. англ.)

Исследована скорость распространения и затухания ультразвука в полиэтилене (I), тефлоне (II) и в политрифторхлорэтилене (дефлоне) (III) в интервале т-р от —60 до +160°. При частоте 2,88 *Мгц* кривая затухания имеет для I с малой плотностью 2 пика при —60° и +30°, для I с большой плотностью — один пик при —60°, для II и III соответственно пики при —20 и +125°. При указанных т-рах энергии активации перехода для I с малой и большой плотностью соответственно равны 7 и 22 *ккал/моль*, для II 8 *ккал/моль*. Переход I при низкой т-ре очевидно связан с гибкостью ограниченного числа звеньев цепи в аморфной части. Переход I и II при высокой т-ре ассоциируется с полной подвижностью цепей в аморфной части.

Резюме авторов

52532. **Скорость звука в средах, упругость которых обусловлена энтропией. Альтенбург** (Die Schallgeschwindigkeit in entropie-elastischen Medien. Altenburg Kurt), Kolloid-Z., 1957, **155**, № 2, 106—109 (нем.)

Термодинамически получено выражение для зависимости квадрата скорости звука (C^2) от внутренней энергии u, энтропии S, мол. объема v, мол. веса m, отношения $\varkappa$ теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме: $C^2_{\text{ад}}=\varkappa v^2/m\,[(\partial^2 u/\partial v^2)_T - T(\partial^2 S/\partial v^2)_T]$; T—абс. т-ра. Используя понятие о сумме состояний Z, получено: $C^2 =_{\text{ад}} (-\varkappa RT/m) v^2 (\partial^2 \ln z/\partial v^2)_T$, где R — универсальная газовая постоянная. При распространении волны в стержне длиною l и плотностью ρ найдено $C^2_{\text{ад}}=\varkappa l/\rho[(\partial^2 u/\partial l^2)_T - T(\partial^2 S/\partial l^2)_T]$. В идеальной каучукообразной среде, где внутренняя энергия u не зависит от объема и скорость звука обусловлена только изменением энтропии при деформации, для выбранной модели найдено $C^2_{\text{ад}}=3\varkappa RT/m_c$, где m_c — мол. вес отдельного звена молекулы между двумя разветвлениями. Величина коэф. (равная 3) зависит от растяжения образца. Б. Кудрявцев

52533. **Действие радиации на высокополимеры. Данно** (Danno A.), Киндзоку буцури, Metal Phys., 1957, 3, № 2, 55—64 (японск.)

52534. **Дефекты высокомолекулярных веществ. Мацуда**, Кобунси, 1957, 6, № 59, 83—85 (японск.)

52535. **Электрические свойства и строение 1, *n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов. Андрианов К. А., Голубков Г. Е.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 11, 2488—2494 (рез. англ.)

Исследованы физ. и электрич. свойства 14 образцов 1,*n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов, содержащих разные кол-ва атомов хлора и разное число звеньев с хлорфенильными группами в молекуле. Показано, что увеличение числа атомов хлора и числа хлорфенильных групп вызывает повышение т-ры стеклования, плотности, коэф. преломления, диэлектрич. проницаемости ε, энергии активации вязкого течения и энергии активации, определенной кондуктометрически. Дипольные моменты молекул с ростом их длины возрастают, однако уменьшаются при введении двух атомов хлора по сравнению с одним и тремя атомами в фенильной группе. Все образцы показывают релаксационный характер зависимости тангенса угла диэлектрич. потерь и ε от частоты и т-ры. Замена хлорфенильных групп диметилсилоксановыми звеньями вызывает уменьшение сил межмолекулярного взаимодействия. Н. Платэ

52536. **Электрокинетические свойства волокнистых целлюлозных материалов. Юрьев В. И., Позин С. С., Билич Л. Н.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 670—672

Изучен электрокинетич. потенциал ζ и поверхностная проводимость χ хлопковой, небеленой и беленой сульфитной и небеленой сульфатной целлюлозы. Показано, что ζ-потенциал не зависит от плотности диафрагмы и является для данного материала постоянной величиной, будучи по своему значению меньше для небеленных целлюлоз по сравнению с белеными и уменьшаясь с ростом насыщения целлюлозы катионом металла. χ для всех образцов увеличивается с плотностью набивки диафрагмы, а также в ряду от хлопка к сульфитной небеленой целлюлозе и уменьшается с увеличением обменной зольности образца. Уд. χ для изученных образцов практически постоянна и составляет $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ *ом*$^{-1}$. Н. Платэ

52537. **Фотоэластический эффект в полимерах метилметакрилата, поли-*n*-третбутилфенилметакрилата и в их сополимерах. Цветков В. Н., Верхотина Л. Н.**, Ж. техн. физ., 1958, 28, № 1, 97—108

В интервале т-р 20—200° исследовано двойное лучепреломление при растяжении образцов полиметилметакрилата (I), поли-*n*-*трет*-бутилфенилметакрилата (II) и их сополимеров, содержащих 4,7; 9,13 и 20% (мол.) II. Температурный ход фотоэластич. коэф. (ФЭК) у I совпадает с наблюдавшимся ранее. У чистого II наблюдается изменение ФЭК с т-рой, аналогичное изменению ФЭК для полистирола: в стеклообразном состоянии ФЭК положителен ($\varepsilon = 35{,}75 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}/*дн*); далее ФЭК меняет знак и быстро возрастает по абс. величине в интервале размягчения, достигая предельного отрицательного значения $\varepsilon = -1100{,}25 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}/*дн*. В высокоэластич. состоянии ФЭК от т-ры практически не зависит. Кривые, полученные для сополимеров, могут быть представлены как наложение кривых для чистых составляющих. У всех сополимеров ФЭК после достижения отрицательного максимума при t 150° абс. величина ФЭК падает, что связано с соответствующим ходом ФЭК для I, входящего в сополимер. На основе валентно-оптич. аддитивной схемы произведен приближенный расчет главных поляризуемостей и анизотропии мономерных звеньев I и II для плоской конфигурации основной цепи и при различных условиях внутреннего вращения в привеске. Эксперим. данные объясняются исходя из рассмотрения заторможенности внутреннего вращения в полимерах в зависимости от их хим. природы. Ю. Готлиб

52538. **Хроматографическая адсорбция полистирола. Е Си-жун, Фриш** (Chromatographic adsorption of polystyrene. Yeh Si Jung, Frisch H. L.), J. Polymer Sci., 1958, **27**, № 115, 149—166 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено хроматографич. разделение смеси, состоящей из равных кол-в двух фракций полистирола (I) с мол. в $6 \cdot 10^4$ и $1{,}5 \cdot 10^6$, на колонке с активированным углем. Элюирование производилось метилэтилкетоном (II), толуолом и тетралином. Содержание I в элюате определялось рефрактометрич. и весовым методами, мол. вес I — вискозиметрич. методом. Показано, что адсорбция I на угле идет лучше всего из р-ров в «плохом» р-рителе (II), элюирование I этим р-рителем невозможно. Мол. вес элюируемых фракций I и общее кол-во извлекаемого из колонки полимера возрастают с «улучшением» р-рителя. Вначале элюируются низкомолекулярные компоненты смеси, а затем — высокомолекулярные. Наилучшее разделение достигается

при последовательном пропускании через колонку толуола, смесей толуола с тетралином (75 : 25, 50 : 50, 25 : 75) и, наконец, чистого тетралина. Общий выход ~ 80%.
И. Слоним

52539. **Фундаментальное исследование адгезии. II. Метод измерения внутренних напряжений в деформированных пленках желатины.** **Уэтеруакс, Колман, Таркоу** (A fundamental investigation of adhesion. II. Method for measuring shrinkage stress in restrained gelatin films. Weatherwax Richard C., Coleman Beverly, Tarkow Harold), J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 59—66 (англ.; рез. франц., нем.)

При удалении воды из р-ров желатины в образующихся пленках возникают большие напряжения, стремящиеся сократить их; если пленка поддерживается в условиях, препятствующих сокращению, то в ней развиваются внутренние напряжения. Описан метод измерения таких напряжений, развивающихся в плоскости пленки в процессе ее высыхания. Метод основан на измерении эластич. деформации пленки в направлении, перпендикулярном к плоскости пленки. Этим методом показано, что в сухой пленке желатины могут развиваться напряжения до 300 *кг/см²*. Величина этих напряжений установлена также другим независимым методом. Часть I см. РЖХим, 1956, 72182.
Ю. Липатов

52540. **Полимер-гомологический ряд β-*D*-ацетатов из целлюлозы.** **Вулфром, Филдс** (A polymer-homologous series of beta-*D*-acetates from cellulose. Wolfrom M. L., Fields D. L.), Tappi, 1957, 40, № 5, 335—337 (англ.)

Получены и охарактеризованы гомологич. ряды полимеров β-*D*-олигосахаридов, выделенных из β-октоацетата β-целлобиозы через эйкоацетат β-целлогексаозы. Они были получены из их аномеров при помощи р-ции стереоспецифич. превращения. Кристалличность отдельных членов изучена фотомикрографически. Отмечено, что для α-*D*-ацетатов (1—3) кристалличность уменьшается с увеличением длины цепи. Однако в каждом отдельном случае наблюдалось, что β-*D*-ацетат имел более высокую степень кристалличности, чем его аномер. Способность вращения шести аномерных пар следует правилам изоротации Гудсона и отношению Фрейденберга. Два члена β-*D*-рядов являются новыми соединениями. β-*D*-аномерные ацетаты были приготовлены из α-*D*-ацетата последовательными р-циями с HBr и ацетатом Hg в р-ре уксусной к-ты. Р-ция является стереоспецифич. и рекомендуется как общий метод для α-*D* → β-*D*-превращения в рядах ацетатов сахаров.
М. Чудаков

52541. **Химия высокомолекулярных веществ в СССР.** **Фэн Синь-дэ, Ху Я-дун**, Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 1, 17—28 (кит.)

52542. **Стереоизбирательный катализ и изотактические полимеры.** **Натта** (Catalyse stéréospécifique et polymères isotactiques. Natta G.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 9, 51—56, 61 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 65739. М. С.

52543. **Статистический анализ в полимеризационных процессах.** **Пастельник, Лидер** (Statistical analysis in a polymerization process. Pasteelnick Louis A., Leder William B.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 392—395 (англ.)

Рассмотрен вопрос о применении статистич. методов при обработке результатов, полученных при исследовании полимеризационных процессов в заводских условиях. В качестве примера рассмотрено влияние конц-ии инициатора и соотношения между свежим мономером и мономером, возвращаемым в цикл после полимеризации, на скорость полимеризации и свойства полимера.
А. Праведников

52544. **Фотополимеризация ацетилена, сенсибилизированная ртутью.** **Сида, Кури, Фуруоя** (Mercury photosensitized polymerization of acetylene. Shida S., Kuri Z., Furuoya T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 131—135 (англ.)

При 14—30° изучена фотополимеризация (ФП) C_2H_2, сенсибилизированная Hg ($^3p_1$). Скорость ФП (R_p) и скорость накопления H_2 (R_{H_2}), идентифицированного масс-спектрометрически, по ходу превращения регистрировалась манометрически, а скорость накопления C_6H_6 (R_B) — спектрографически. R_p и R_B возрастают с увеличением давления p C_2H_2 (0—25 *мм* рт. ст.), а при $p > 25$ *мм* рт. ст. практически не зависят от p. R_{H_2} при увеличении p C_2H_2, возрастая, проходит через максимум (при $p \approx 5$ *мм* рт. ст.). R_p прямо пропорциональна интенсивности облучения. Квантовый выход ФП, включая образование C_6H_6, равен 4,8; квантовый выход без C_6H_6 4,3. Доля C_2H_2, реагирующего с образованием C_6H_6, равна 0,29 при всех условиях. Энергия активации образования C_6H_6 равна 9 *ккаль/моль*. Предложен следующий механизм ФП: $Hg^* + C_2H_2 \rightarrow Hg + C_2H_2^*$; $C_2H_2^* + C_2H_2 \rightarrow (C_2H_2)_2$; $(C_2H_2)_2 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$; $C_2H_2^* \rightarrow C_2H + H$; $C_2H + (C_2H_2)_n \rightarrow$ полимер; $H + C_2H_2 \rightarrow C_2H + H_2$; $H + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$; $C_2H_3 + (C_2H_2)_n \rightarrow$ полимер. Г. К.

52545. **Изучение передачи цепи. III. Катализированная полимеризация стирола.** **Мисра, Чадха** (Studies in chain transfer. Part 3. Catalysed polymerization of styrene. Misra G. S., Chadha R. N.), Makromolek Chem., 1957, 23, № 2—3, 134—140 (англ.; рез. нем.)

Полимеризация стирола, инициированная перекисью бензоила, изучена при 60 и 80° в следующих р-рителях: C_6H_6 (0,28; 1,21), $C_6H_5CH_3$ (1,05; 3,08), $C_6H_5C_2H_5$ (7,10; 11,13), циклогексан (0,63; 0,83); C_6H_5Cl (1,33; 2,35), $C_2H_2Cl_2$ (3,33; 11,37), $C_2H_2Br_2$ (9,88; 19,14), $CHCl_3$ (5,66, 9,16) (в скобках указаны константы передачи цепи $10^5 \cdot C_S$ для указанных т-р). Полимер выделялся из р-ра путем осаждения избытком CH_3OH, охлажденного льдом; степень полимеризации (P) определялась вискозиметрически; C_S определялась из ур-ния $1/P = K + C_S[S]/[M]$ (1), где $[S]$ и $[M]$ — мол. доля р-рителя и мономера соответственно, K — константа (соблюдалось постоянство отношения мол. доли инициатора к M). Прямые в координатах $1/P - [S]/[M]$ для разных р-рителей не пересекаются в одной точке, как это следует из ур-ния (1), выведенного для бимолекулярного механизма инициирования. Часть II см. РЖХим, 1957, 54614.
Г. Королев

52546. **Случаи затрудненной полимеризации мономеров ряда арилметакрилатов.** **Котон М. М., Соколова Т. А., Савицкая М. Н., Киселева Т. М.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 417—421

Исследована легкость полимеризации арилметакрилатов при наличии в фенильном остатке заместителей в орто-положении к ацетильному радикалу. Сравнением *о*- и *п*-метокси- и нитрофенилметакрилатов показано, что решающим фактором в поведении этих мономеров является не природа заместителей (в данном случае противоположных по своему характеру), а их положение в кольце. Замедленная полимеризация орто-производных объясняется пространственными затруднениями, возникающими вследствие близкого расположения заместителей. На примере метакриловых эфиров тимола и ментола показано влияние жесткости молекулы: копланарность бензольного кольца в производном тимола затрудняет полимеризацию; в циклогексановом кольце эфира ментола атомы C не лежат в одной плоскости, и полимеризация происходит легко в обычных условиях. Описан синтез и свойства мономеров общей ф-лы $CH_2{=}C(CH_3){-}COOR$. Н. М.

52547. О структуре калий-дивинилового полимера. Якубчик А. И., Мотовилова Н. Н., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 421—424

Выяснилось влияние глубины процесса полимеризации дивинила из газовой фазы под влиянием К на содержание в полимере звеньев 1, 2, а также на некоторые свойства полимера. При исследовании выбран метод озонолиза и метод, основанный на различной скорости окисления гидроперекисью бензоила внешних и внутренних двойных связей в полимере. При озонолизе о содержании звеньев-1,2 судили по кол-ву образующихся при разложении озонидов муравьиной к-ты и муравьиного альдегида. Определена также общая непредельность полимеров и произведен их элементарный анализ, позволяющий установить степень возможного окисления. Показано, что с увеличением глубины полимеризации наблюдается тенденция к снижению содержания звеньев-1,2, что подтверждается параллельным снижением т-ры стеклования и повышением коэф. морозостойкости вулканизата. Н. Мотовилова

52548. Многокомпонентные полимеры. I. Трехкомпонентные системы. Слокомбе (Multicomponent polymers. I. Three-component systems. Slocombe R. J.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 9—22 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведена термич. совместная полимеризация 44 трехкомпонентных систем при 90—180° (в некоторых случаях в качестве инициатора применялся динитрил азодиизомасляной к-ты) и исследованы оптич. свойства полученных полимеров. При полимеризации трехкомпонентных систем, мономеры которых образуют 2 двухкомпонентных азеотропных сополимера, образование прозрачных полимеров наблюдается в тех случаях, когда состав исходной смеси, при построении в треугольных координатах, находится на прямой, соединяющей 2 указанных выше азеотропных состава («азеотропная линия»). Эта закономерность соблюдается в случае стирола, различных замещ. стиролов, акриловой к-ты, акрилонитрила, метакриловой к-ты и ее эфиров, метакрилонитрила, эфиров малеиновой и фумаровой к-т (метилового и этилового), винилметилкетона, бутадиена, изопрена и винилацетата. Если система образует 3 двухкомпонентных азеотропных сополимера, то прозрачные полимеры образуются при составах, находящихся внутри треугольника, ограниченного тремя азеотропными линиями, и внутри одного из треугольников, ограниченных двумя осями координат и одной из азеотропных линий. Эта закономерность найдена в случае системы стиролметакрилонитрил — метилметакрилат. Системы, содержащие 2 стирольных мономера и эфир метакриловой к-ты или 1 стирольный мономер и 2 эфира метакриловой к-ты, образуют прозрачные полимеры при всех составах. Рассмотренные выше закономерности не соблюдаются в случае эфиров акриловой к-ты, винилиденхлорида, малеинового ангидрида и трансдихлорэтилена. Показано, что мономерная смесь в ходе полимеризации обогащается одним из мономеров. Исследование совместимости двух или большего числа сополимеров, оцениваемой по прозрачности пленок, полученных из р-ра, показало, что хорошо совмещаются только полимеры, составы которых соответствуют азеотропной линии (в треугольных координатах). По мере увеличения расстояния от этой линии совместимость ухудшается. А. Праведников

52549. Действие метакриловой кислоты на полимеризацию акрилонитрила. Утида, Ямагути, Нагао (Uchida Moriya, Yamaguchi Teruo, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 331—333 (японск.)

52550. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата, инициированная перекисью бензоила. Кайти, Окамото (Kaichi Shozo, Okamoto Hiroshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 197—199 (японск.)

52551. Влияние эмульгатора на состав сополимеров акрилонитрила и водонерастворимого мономера. Утида, Нагао (Uchida Moniya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 337—340 (японск.)

52552. Исследование суспензионной полимеризации винилацетата. Ли Сын Ги, Ок Ди Хун, Хвахак ка хвахак конон, Химия и хим. пром-сть, 1957, 1, № 1, 5—9 (кор.)

52553. Высокомолекулярные полимеры окиси этилена. Полимеризация с карбонатами щелочноземельных металлов. Хилл, Бейли, Фицпатрик (High molecular weight polymers of ethylene oxide. Polymerization woth alkaline earth carbonate catalysts. Hill F. N., Bailey F. E., Jr, Fitzpatrick J. T.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 5—7 (англ.)

Высокомолекулярные полимеры окиси этилена получаются путем каталитич. полимеризации с карбонатами Ca, Ba и Sr. Наибольшей каталитич. активностью обладает $SrCO_3$. Активность $CaCO_3$ зависит от его кристаллич. структуры; наиболее активен карбонат со структурой кальцита, наименее — со структурой арагонита. Предполагается, что полимеризация носит анионный характер. В результате адсорбции воды, взаимодействующей с карбонатом, на поверхности последнего образуется некоторое кол-во гидроокиси; ионы OH^- могут реагировать с молекулами окиси этилена. Р-ция протекает при 70—110°; конц-ия катализатора в зависимости от активности равна 0,1—5%. Для $SrCO_3$ при его конц-ии 0,3% и т-ре 80° индукционный период р-ции составляет 90 мин.; р-ция завершается за 2 часа. Ю. Липатов

52554. Молекулярные распределения при поликонденсациях, включающих несходные реагирующие вещества. 1. Желатинизация. Кейс (Molecular distributions in polycondensations involving unlike reactants. (I. Gelation). Case Leslie C.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 333—350 (англ.; рез. нем., франц.)

Сформулирован общий критерий для желатинизации при поликонденсациях молекул, имеющих сходные группы различной реакционности. В простейшей форме критерий сводится к тому, что вероятность роста данной структуры должна быть $\geqslant 1$. Рассмотрен ряд спец. случаев и выведены выражения, связывающие точку желатинизации с вероятностями возможных в данной системе р-ций. В частности, рассмотрены системы, включающие ангидриды и смеси к-т и гликолей. Установлено, что включение несимметричных реагирующих в-в существенно повышает степень полимеризации, необходимую для желатинизации. Однако в случае ангидридов, в зависимости от относительных скоростей р-ции ангидрида и образующейся к-ты, необходимая для желатинизации степень конверсии может быть как больше, так и меньше, чем для системы, содержащей только симметричные молекулы. С. Френкель

52555. Исследование реакции отверждения фенолоноволаковых смол. II. Стадия А в реакции отверждения. Йокояма (Yokoyama Ryoji), Кобунси кагаку, Chem. Higt Polym., 1957, 14, № 147, 394—396 (японск.; рез. англ.)

Переход стадии А в стадию В р-ции отверждения

фенолоноволаковых смол исследован методом светорассеяния. Часть I см. РЖХим, 1957, 54626.

Из резюме автора

52556. **Отверждение полиэфирных смол и общий механизм конечных стадий полифункционального присоединения.** **Гордон, Мак-Миллан** (The curing of polyester resins, and the general mechanism of the later stages of polyfunctional polyadditions. Gordon Manfred, McMillan Jan D.), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2—3, 188—206 (англ.; рез. нем.)

При сополимеризации метилметакрилата (I) и полиэтиленфумарата (II) перегиб линейной зависимости скорости от времени совпадает с вискозиметрич. точкой геля. Теория (РЖХим, 1957, 27059) дает завышенные значения величины перегиба. Теоретич. отношения tg угла наклона прямых линий до и после перегиба для диспропорционирования или соединения радикалов равны соответственно 1,62 и 1,39 по сравнению с эксперим. значением 1,23. Методом отскока шара определена температурная зависимость поглощенной энергии. Т-ра, при которой поглощается 50% энергии, является мерой степени отверждения. В качестве характеристик степени отверждения смол предложены параметры поперечного сшивания (V), пластификации под действием II (W_F) и пластификации под действием I. Для первых двух параметров статистич. путем получены выражения: $V = p(1-q)^2F/(1-pq)$ и $W_F = q(1-p)^2F/(1-pq)$ (p — доля этерифицированных карбоксильных групп II, q — доля двойных связей II, не участвующих в полимеризации, F — мол. конц-ия остающегося II). Полученные результаты указывают на то, что изменения в конечной стадии полимеризации связаны с изменением конц-ии остающегося I, действующего как пластификатор. Н. Туторский

52557. **Термоотверждаемые смолы.** **Имото Минору, Танигаки Тэйити, Сакураи Фудзио,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 12, 891—894 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 36 назв.

52558. **Уравнение для расчета числа расщепления цепи при фотохимической деградации твердых полимеров.** **Флинн** (An equation for calculating the number of chain scissions in the photochemical degradation of solid polymers. Flynn Joseph H.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 83—86 (англ.; рез. франц., нем.)

Для расчета числа (S) расщеплений цепи, приходящихся на одно звено, при изменении средневесового мол. веса полимера от P_0 до P_S в случае фотохим. деградации полимеров с начальным наиболее вероятным распределением по длинам цепи, выведено следующее ур-ние: $\overline{S} = 2[1-\exp(-\alpha')]\cdot[\exp\alpha' - \exp\alpha' P_S/P_0]/\alpha' \cdot P_0[\exp\alpha' P_S/P_0 - 1]$ (1), где α' — коэф. поглощения облучающей радиации на единицу толщины (x) слоя полимерного материала. При выводе ур-ния (1) предполагалось, что S прямо пропорционально интенсивности облучения, которая зависит от x по закону Ламберта — Бера. Величины $\overline{S}$, рассчитанные по ур-нию (1), для случая деградации целлюлозы от $P_0 = 1710$ до $P_S = 1270—688$ при действии облучения $\lambda = 2537$ А в ~5 раз меньше, чем число альдегидных групп и молекул H_2, появляющихся в результате деградации, что, по мнению автора, указывает на наличие путей образования альдегидных групп и H_2, не связанных с расщеплением цепи полимера при его фотохим. деградации. Г. Королев

52559. **О распределении по молекулярным весам в деградированных полимерах.** **Гото** (Goto Kunio), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 147, 327—332 (японск.; рез. англ.)

Теоретич. рассмотрено распределение по мол. весам в деградирующих полимерах для случая, когда деградация происходит под действием механич. силы. Теория иллюстрируется примером деградации поливинилхлорида. Из резюме автора

52560. **Масс-спектрометрическое исследование термического разложения полиметилметакрилата, полиэтилакрилата и полистирола.** **Араки, Такаяма** (Araki Shun, Takayama Yuzi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 641—643 (японск.)

52561. **Ионизирующие излучения и химия полимеров.** **Дейнтон** (Ionising radiations and polymer chemistry. Dainton F. S.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 10, 830—842., Discuss., 842—844 (англ.)

Обзор. Библ. 22 назв. Х. Багдасарьян

52562. **Термическая деградация полиметилметакрилата при высокой температуре.** **Иноуэ, Оути, Ясухира** (Inoue Ryozo, Ouchi Shigeo, Yasuhira Susumu), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 3, 141—145 (японск.; рез. англ.)

Инициирование термич. деградации полиметилметакрилата (I) при < 300° происходит только на концах цепей, при > 300° одновременно протекает инициирование по закону случая (константа скорости k_2) с энергией активации 51 *ккал/моль* и вероятностью деградации 0,9994. При деградации I k_2 меньше, чем при деградации стирола по тому же механизму. Длина кинетич. цепи значительно больше в случае I.

Резюме авторов

52563. **Термическая деградация сополимера стиролметилметакрилат.** **Иноуэ, Оути, Ясухира** (Inoue Ryozo, Ouchi Shigeo, Yasuhira Susumu), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 3, 146—152 (японск.; рез. англ.)

При термич. деградации сополимеров стиролметилметакрилат с малым мол. содержанием стирола (m) скорость V выделения мономера уменьшается при увеличении m, при больших m V слабо зависит от m. Мол. отношение выделившихся мономеров, определенное из анализа содержания углерода в деградирующихся полимерах, не зависит от глубины процесса и равно рассчитанному составу в исходных сополимерах. Сделано предположение, что деградация происходит по закону случая. Средняя константа скорости инициирования изменяется почти линейно с m, величина средней длины кинетич. цепи увеличивается при уменьшении m. Резюме авторов

52564. **О некоторых проблемах современной химии целлюлозы.** **Роговин З. А.,** Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 2, 80—92; № 3, 165—170 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 54684.

52565 Д. **Влияние исходной формы молекулярных цепей на свойства растворов и вулканизованных пленок из бутилкаучука.** **Дорохина Т. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Н.-и. ин-т резин. пром-сти, М., 1958

См. также: разделы *Каучук натуральный и Синтетический. Резина и Синтетические полимеры.* **Пластмассы и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 49317, 49371, 49401, 49743—49745, 49752, 49775, 49776, 50088, 50151, 50152, 51656, 52037, 52064, 52229, 52230, 52232—52234. Кинетика и механизм полимеризации 49728

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Д

Е

Ж

З

И

Й

J

К

A

B

C

T

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 15/VII-1958 г. Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$ Тираж 4275 (в т. ч. 700 экз. отд. отт.)
Заказ 651 Бум. л. $16^{3}/_{4}$ Печ. л. 54,42 Уч.-изд. л. 99,4

2-я тип. Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.

